Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

180. BAND, 3. HEFT

MIT 15 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 21. APRIL 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 180 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen Seite

Neeb, R., Anodische Amalgamvoltammetrie. III. Vergleichende Untersuchungen zur Anwendung amalgamierter Platinelektroden und stationärer Quecksilberelektroden. Mit 3 Textabbildungen 161

Rao, G. Prabhakar, and A. R. Vasudeva Murthy, Redox Indicators in Nonaqueous Cerimetry 169

Rosenthaler, L., Über eine Adsorption farbiger Stoffe aus Farbreaktionen 171

Desmukh, G. S., V. D. Anand and A. Joseph, Amperometric Determination of Cobalt as Tellurite. With 4 Figures in the Text 174

Verma, M. R., S. K. Mathur, Prabhu Dayal and (Miss) S. Adwani, Cerimetric Method for the Assay of Pyrolusite 181

Wroński, M., Fluorimetrische Titration von Sulfiden und Mercaptanen mit Tetraquecksilberacetatfluorescein. Mit 3 Textabbildungen 185

Zaki, M. R., and K. Shakir, Organic Azo-Dyes in Quantitative Analysis. III. Spectrophotometric Determination of Thorium. With 4 Figures in the Text 188

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Anodische Amalgamvoltammetrie

III.* Vergleichende Untersuchungen zur Anwendung amalgamierter Platinelektroden und stationärer Quecksilberelektroden

Von
ROLF NEEB

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 1. Dezember 1960)

Zu den empfindlichsten Verfahren der voltammetrischen Analyse gehören bekanntlich diejenigen, bei denen nach Abscheidung der Metalle an geeigneten Elektroden die bei ihrer raschen anodischen Wiederauflösung entstehenden Stromspitzen ausgewertet werden**. Als Elektrodenmaterial verwendet man dabei meistens Quecksilber, in selteneren Fällen feste, blanke Metalle[12,16].

Geeignete Quecksilberelektroden erhält man durch Überziehen von Metallelektroden mit Quecksilber[4,14,15,21] oder durch Verwendung stationärer Quecksilberelektroden.

Bei den letzten werden entweder einzelne Quecksilbertröpfchen an dünnen Platin- bzw. Golddrähtchen aufgehängt[2,13] oder in kleinen Näpfchen aufgefangen[1,16,21] oder aber man benutzt die Oberfläche der aus einer Capillare herausragenden Quecksilberkuppe[7,17] bzw. einen aus einer Capillare in definierter Weise herausgepreßten Quecksilbertropfen[9–11].

Die Hauptforderungen, die an die verwendete Elektrode zu richten sind, sind eine möglichst hohe Empfindlichkeit, gute Reproduzierbarkeit sowie einfacher mechanischer Aufbau.

In der vorliegenden Arbeit soll nun die Erfüllung dieser Forderungen an einer amalgamierten Platinelektrode und einer stationären Quecksilberelektrode geprüft werden.

Experimenteller Teil

Apparatur. Zur Erzeugung und Registrierung der Ströme wurde die bereits früher beschriebene Apparatur[15] benutzt. Durch Einbau höherer Ladewiderstände des Kondensators erhält man auch sehr langsame, nahezu lineare Spannungsänderungen (R = 200, 500 MΩ für 70, 138 sec/V). Die mangelnde Empfindlichkeit des schnellschwingenden Galvanometers macht bei Verwendung der stationären

* I. u. II. Mitteilung: NEEB, R.: diese Z. **171**, 321 (1959).

** Bezeichnet als „anodic stripping" polarography, „anodic stripping" voltammetry, inverse polarography, anodische Amalgamvoltammetrie[15].

Quecksilberelektrode eine Nachverstärkung der Ströme notwendig. Gut bewährt hat sich ein „Kaskadenverstärker", dessen Schaltung nach[3] Abb. 1 zeigt. Die Röhren werden zur Verringerung des Netzbrumms mit einem Akku geheizt. Die Anodenspannung kann einem gut stabilisierenden Netzgerät (z. B. Rhode & Schwarz, NGU-BN 95 140) entnommen werden. Bei sorgfältiger Erdung aller Zuleitungen ist auch bei höherer Meßempfindlichkeit der Anordnung die Netzstörspannung vernachlässigbar. Sie führt zu einer geringen Verbreiterung der Registrierlinie. Je nach der Größe des Arbeitswiderstandes R_A (2—20 kΩ), der im Elektrolysestromkreis an Stelle des Empfindlichkeitsreglers des Galvanometers liegt, erhält man eine 5—50fache Gleichstromverstärkung.

Elektrolysezellen und Elektroden waren die gleichen wie in[15]. Die Platindrähte schmelzt man am besten in Duranglas (Schott & Gen., Mainz) ein. Sie können dann gefahrlos geglüht werden, ohne daß ein Zerspringen der Elektrode zu befürchten ist. Vor jeder Bestimmung werden sie nach Reinigen mit Salpetersäure und Ausglühen in $Hg(NO_3)_2$/Komplexonlösung amalgamiert (Einzelheiten siehe unten).

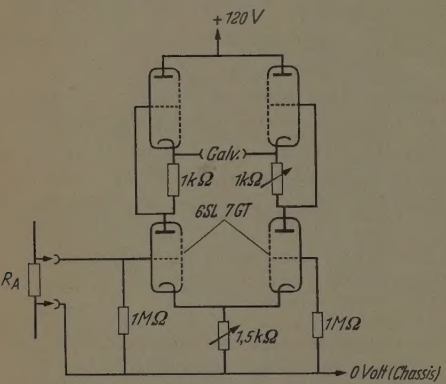

Abb. 1. Schaltung des Gleichstromverstärkers

Die stationäre Elektrode. Abb. 2 zeigt die bei diesen Untersuchungen benutzte Elektrode. Sie wurde in Anlehnung an frühere Arbeiten[9,18] entwickelt. Das Quecksilber wird mit einer Mikrometerschraube* aus einem Glaskolben (Injektionsspritze von 0,5 ml) herausgedrückt. Am Ende der Capillare bildet sich dann ein Quecksilbertropfen, dessen Größe vom Durchmesser des Kolbens und der Umdrehung der Mikrometerschraube abhängt. Bei einem Kolbendurchmesser von 3,8 mm und 10 Skalenteilen Umdrehung der Mikrometerschraube (50 Skalenteile = 0,5 mm) erhält man einen Quecksilbertropfen von 1,28 mm ⌀ und 5,18 mm^2 Oberfläche.

Der Hahn *1* wird nur zur Neubildung eines Tropfens geöffnet. Durch den seitlich angebrachten und mit einem Quecksilbervorratsgefäß verbundenen Hahn *2* kann man bei geschlossenem Hahn *1* durch Zurückdrehen der Mikrometerschraube den Kolben wieder mit Quecksilber füllen. Auf mechanisch festes Einspannen besonders während der Tropfenbildung ist zu achten. Die Capillare ist auswechselbar. Siliconisierte Capillaren von 0,5 mm Innendurchmesser haben sich bewährt. Auch bei stärkerem Rühren der Lösung haften bei ihnen die Quecksilbertropfen fest. Bei engeren Capillaren und besonders in hängender Anordnung werden die Quecksilbertropfen bei stärkerem Rühren leicht von der Capillare abgelöst.

Die Quecksilbertropfen werden im allgemeinen nur für eine Bestimmung benützt und dann mit einem gebogenen Glasstab abgestreift.

Die Neubildung des Quecksilbertropfens wird mit einer Lupe verfolgt, besonders die Anfangseinstellung der Mikrometerschraube auf die aus der Capillare herausragende Quecksilberkuppe ist sorgfältig vorzunehmen. Die abgestreiften Quecksilbertropfen fallen in die dafür vorgesehene Rinne des Elektrolysegefäßes (siehe

* „Agla"-Mikrobürette, Fa. Burrough, Wellcome & Co., London.

Abb. 2). Füllung und Entleerung des Elektrolysegefäßes erfolgt von oben mit Saugpipetten. Zur Füllung der Elektrode wird reinstes, doppelt destilliertes Quecksilber verwandt.

Durch die geringe Menge des in der Capillare oberhalb des Hahnes *1* enthaltenen Quecksilbers ist die Elektrode gegen kleinere Temperaturschwankungen während der Bestimmung unempfindlich. Wie Berechnungen zeigen, führt eine Temperaturänderung von einem Grad zu einer Oberflächenänderung des Quecksilbertropfens von nur etwa 0,2%.

Es erübrigt sich somit eine besondere Thermostatisierung der Elektrode. Größere Schwankungen der Außentemperatur sind wegen der allgemeinen Temperaturabhängigkeit voltammetrischer Bestimmungen[15] unzulässig. Alle Meßreihen dieser

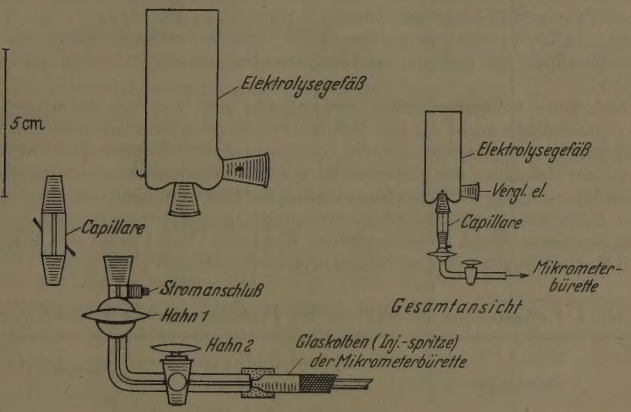

Abb. 2. Stationäre Hg-Elektrode

Arbeit wurden unter Beachtung einer Temperaturkonstanz des Arbeitsraumes auf mindestens $\pm 0{,}3°$ C ausgeführt.

Ausführung der voltammetrischen Bestimmung. Es wurden Blei und Cadmium in 0,2 m NaCl-Lösungen (p_H 3—4), Thallium(I) in 0,02 n Äthylendiamintetraessigsäure (Dinatriumsalz) bestimmt. Die Einzelheiten der Bestimmung waren die gleichen wie in[15]. Die Lösungen hatten folgende Konzentrationen: Pb 85 ng/ml, Cd 80 ng/ml, Tl 88 ng/ml.

Es kamen 10 ml zur Anwendung. Elektrolysiert wurden Cadmium und Thallium je 5 min, Blei 10 min. Sämtliche Lösungen wurden vor jeder Bestimmung etwa 5 min mit reinem Stickstoff entlüftet. Für die stationäre Quecksilberelektrode wurden die gleichen Elektrolysebedingungen wie für die amalgamierte Platinelektrode angewandt. Bei gleichgroßen Elektrolysezellen und gleicher Rührgeometrie dürften die Verhältnisse bei der Abscheidung der Metalle an der Elektrode nahezu identisch sein.

Die Vorbehandlung der Platinelektrode. Die Reproduzierbarkeit der Messungen mit amalgamierten Platinelektroden hängt in hohem Maße von der Vorbehandlung der Elektrode, der Beschaffenheit des Elektrodenmaterials und dem Aufbringen der Quecksilberschicht ab. Die Elektroden aus Geräteplatin müssen aus einem glatten, unbeschädigtem Stück Platindraht (0,3 mm ∅, 4,5 mm Länge = 4,25 mm² Oberfläche) bestehen, das keine gröberen mechanischen Verletzungen wie Knickstellen,

Kneifspuren, Ätzstellen usw. zeigen darf. Es dürfen keine Fremdstoffe an der Platinoberfläche haften*. Bei längerem Gebrauch werden Platinelektroden aufgerauht und zeigen dann oft Längsrisse und kleine Sprünge. Für genauere Arbeiten sind derartige Elektroden nicht mehr zu gebrauchen.

Durch Elektrolyse in einer Quecksilbersalzlösung wird kurz vor jeder Bestimmung eine frische Quecksilberschicht auf die Elektrode aufgebracht. Bei längerem Aufbewahren der Elektrode entfernt man vorher die Quecksilberschicht. Amalgamiert man die Platinelektrode durch Elektrolyse in 0,1%iger $Hg(NO_3)_2$-Lösung bei —1,45 V, so erhält man einen nicht zusammenhängenden und unregelmäßig verteilten, zum Teil aus größeren Tropfen und Zusammenballungen bestehenden Quecksilberfilm. Bei niederen Spannungen (—0,25 V) scheidet sich das Quecksilber als graue Schicht in Form feinster Tröpfchen ab. Bei der Elektrolyse (—1,45 V) aus ÄDTA-haltigen Lösungen [0,05% an $Hg(NO_3)_2$ + 0,5 n NH_4OH + 0,05 n ÄDTA**] erhält man dagegen gut haftende, zusammenhängende, glatte Quecksilberfilme. Bei niederen Spannungen entstehen wieder feinste Quecksilbertröpfchen.

Nach jeder voltammetrischen Bestimmung muß vor dem Aufbringen einer neuen Quecksilberschicht die alte entfernt werden. Dies kann entweder mit heißer konzentrierter Salpetersäure erfolgen, oder aber durch Ausglühen der Elektrode. Die Art der Reinigung der Elektrode ist auf ihre Reproduzierbarkeit von Einfluß.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Elektrode nach den verschiedenen Vorbehandlungen werden 12 Bleibestimmungen ausgeführt, mit einer jeweils in der angegebenen Weise vorbehandelten Elektrode. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse dieser Bestimmungen mit den dazugehörigen Standardabweichungen[6].

Tabelle 1. *Vorbehandlung der Elektrode und Reproduzierbarkeit der Bestimmungen*

Amalgamieren	Reinigung	Spitzen (μA)	relative Standardabweichung (%)
0,1%ige $Hg(NO_3)_2$-Lösung; —1,5 V	HNO_3 (neue Elektrode)	35,0	24,7
0,1%ige $Hg(NO_3)_2$-Lösung; —1,5 V	HNO_3 (alte Elektrode)	36,2	6,2
0,1%ige $Hg(NO_3)_2$-Lösung; —1,5 V	Ausglühen	41,4	5,5
0,1%ige $Hg(NO_3)_2$-Lösung; —0,25 V	Ausglühen	31,9	8,8
0,05%ige $Hg(NO_3)_2$ — 0,5 m NH_4OH — 0,05 m ÄDTA; —1,5 V	HNO_3	37,8	5,9
0,05%ige $Hg(NO_3)_2$ — 0,5 m NH_4OH — 0,05 m ÄDTA; —1,5 V	NHO_3 + Ausglühen	40,5	3,0

Aus Tab. 1 geht hervor, daß durch Glühen der Elektrode und Amalgamieren in ÄDTA-Lösung die besten Ergebnisse zu erhalten sind. Reinigen mit Salpetersäure allein ist weniger befriedigend. Das Alter der Elektrode ist dabei von einigem Einfluß. Unbenutzte neue Elektroden geben anfangs schwankende Werte. Nach längerem Gebrauch fällt auch nach Amalgamieren in ÄDTA-Lösung und Glühen der Elektrode die Reproduzierbarkeit wieder ab. Da Platin sich etwas in Quecksilber löst[8], dürfte nach dem Glühen der Elektrode etwas fein verteiltes Platin zurückbleiben[5]. Die mit der Zeit anwachsende Menge an Platinschwamm könnte

* Evtl. reinigen durch Aufschmelzen von etwas $K_2S_2O_7$.

** Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure.

dann für die Störungen beim Arbeiten mit der Platinelektrode verantwortlich sein. Es zeigte sich, daß durch gelegentliches (etwa nach jeder 5. bis 10. Bestimmung) kurzes Eintauchen der Elektrode in heißes Königswasser diese Störungen weitgehend vermieden werden. Offenbar wird dadurch das oberflächlich abgeschiedene, fein verteilte Platin weggelöst und die Elektrode arbeitet wieder zufriedenstellend. Die nach längerem Gebrauch (einige hundert Bestimmungen) immer stärker angeätzte Elektrode ist für genauere Bestimmungen nicht mehr brauchbar.

Die Empfindlichkeit der Elektroden

In Tab. 2 sind die mit beiden Elektroden bei verschiedenen Spannungsänderungsgeschwindigkeiten ($= \Delta V/\Delta t$) erhaltenen Spitzenströme angegeben.

Außer den gemessenen Spitzenströmen werden dieselben zu besserem Vergleich nach Umrechnung auf Konzentrations- und Oberflächeneinheit in nA/ng*/mm² bzw. nA/nmol*/mm² angegeben. Sämtliche Werte sind Mittelwerte aus 12 Bestimmungen, die zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens ausgeführt wurden (siehe unten Tab. 4).

Verfolgt man den Einfluß, den eine Änderung von $\Delta V/\Delta t$ (von 0,0073 auf 0,28 V/sec) auf die Empfindlichkeit der Bestimmung hat, so sieht man, daß besonders bei amalgamierten Platinelektroden ein beträchtlicher Empfindlichkeitszuwachs eintritt. Nach RANDLES[19] und ŠEVČIK[20] sind bekanntlich die Spitzenströme, die bei der (rev.) Reduktion von Ionen an stationären Elektroden entstehen, proportional $\sqrt{\text{Volt/sec}}$. Trägt man diese Abhängigkeit für die Spitzenströme des Bleis bei der anodischen Auflösung des Bleiamalgams für beide Elektrodentypen auf, so sieht man (Abb. 3**), daß für die stationäre

Tabelle 2. *Spitzenströme bei der voltammetrischen Bestimmung des Cd, Tl und Pb**

Elektrode	$\Delta V/\Delta t$ (V/sec)	Cd			Tl			Pb*		
		i_{sp} (μA)	i'	i''	i_{sp} (μA)	i'	i''	i_{sp} (μA)	i'	i''
amalg. Pt-Elektrode	0,28	6,50	19,1	2,16	18,60	49,6	10,2	40,50	11,2	23,3
amalg. Pt-Elektrode	0,007	0,48	1,41	0,16	0,81	2,17	0,44	2,30	6,4	1,32
stat. Hg-Elektrode	0,28	2,86	6,9	0,77	1,11	2,41	0,50	4,45	12,8	2,15
stat. Hg-Elektrode	0,007	0,48	1,16	0,13	0,12	0,26	0,05	0,65	1,48	0,31

$i' = i_{sp}$/ng/mm² (in nA); $i'' = i_{sp}$/nm/mm² (in nA). * 10 min Elektrolyse!

* ng $= 10^{-9}$ g; nmol $= 10^{-9}$ mol.

** Die eingetragenen, nicht der Tabelle entnommenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei, in der gleichen Weise erhaltenen Meßergebnissen.

Quecksilberelektrode auch unter den Bedingungen der anodischen Amalgamvoltammetrie eine gleiche Abhängigkeit besteht. Bei der amalgamierten Platinelektrode dagegen steigen die Spitzenströme wesentlich rascher an, woraus sich die beobachtete Empfindlichkeitssteigerung bei schnellen Spannungsänderungen erklären.

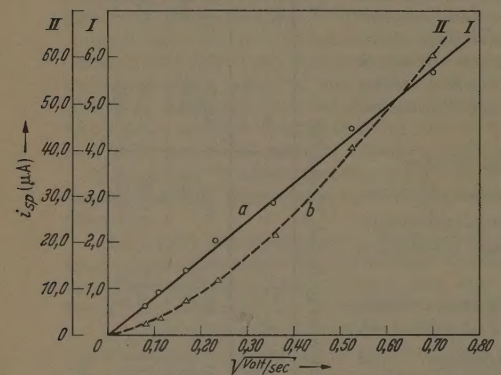

Abb. 3. Abhängigkeit des Spitzenstromes von $\sqrt{\text{Volt/sec}}$. *a* stat. Hg-Elektrode; *b* amalg. Pt-Elektrode

Eine experimentelle oder rechnerische Berücksichtigung des Ohmschen Spannungsabfalls (für i_{sp} oder $\Delta V/\Delta t$) der Versuchsanordnung wurde bei diesen vorwiegend unter chemisch-analytischen Gesichtspunkten ausgeführten Untersuchungen nicht vorgenommen.

Sie würde lediglich eine Verschiebung der Meßwerte bewirken, ohne das Gesamtergebnis wesentlich zu ändern.

Betrachtet man die bei gleichen $\Delta V/\Delta t$ beim Wechseln der Elektrode eintretenden Empfindlichkeitsänderungen, so ergeben sich recht unterschiedliche Bilder (Tab. 3). Fast durchweg ist die amalgamierte Platinelektrode empfindlicher. Bei großen $\Delta V/\Delta t$ ist diese Empfindlichkeitssteigerung besonders ausgeprägt. Dies

Tabelle 3. *Empfindlichkeitssteigerung bei Änderung von $\Delta V/\Delta t$ und beim Wechsel der Elektrode*

Es bleiben konstant	beim Wechsel von	Empfindlichkeitssteigerung*		
		Cd	Tl	Pb
amalg. Pt-Elektrode	$\Delta V/\Delta t$ 0,007 → 0,28 (V/sec)	13,5	23,2	17,6
stat. Hg-Elektrode	$\Delta V/\Delta t$ 0,007 → 0,28 (V/sec)	5,9	10,0	6,9
$\Delta V/\Delta t = 0{,}28$ (V/sec)	stat. Hg-El. → amalg. Pt-El.	2,8	20,4	10,8
$\Delta V/\Delta t = 0{,}007$ (V/sec)	stat. Hg-El. → amalg. Pt-El.	1,2	8,8	4,3

* Jeweils Verhältnis von i'' (nA/nm/mm²).

ergibt sich schon aus dem oben Gesagten (siehe Abb. 3). Überraschend dagegen ist der unterschiedliche Effekt bei den einzelnen Elementen. Während bei Cadmium nur eine geringe Empfindlichkeitssteigerung eintritt, ergibt sich für das Thallium eine erhebliche Zunahme der Empfindlichkeit bei Verwendung amalgamierter Platinelektroden.

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen

In Tab. 4 sind die den Werten der Tab. 2 zugehörigen relativen Standardabweichungen eingetragen*. Sie sind für die Genauigkeit des voltammetrischen Verfahrens repräsentativ. Man sieht, daß im wesentlichen beide Elektroden vergleichbare Genauigkeiten besitzen. Bei der

Tabelle 4. *Reproduzierbarkeit der voltammetrischen Bestimmung des Cd, Pb und Tl*

Elektrode	$\Delta V/\Delta t$ (V/sec)	relative Standardabweichung (%)*		
		Cd	Pb	Tl
amalg. Pt-Elektrode	0,28	4,3	3,0	2,5
amalg. Pt-Elektrode	0,0073	10,8	9,4	5,9
stationäre Hg-Elektrode	0,28	2,6	5,0	5,5
stationäre Hg-Elektrode	0,0073	9,2	5,3	8,3

* Ermittelt aus 12 Einzelmessungen.

Beurteilung der Werte der stationären Quecksilberelektrode ist zu berücksichtigen, daß der Einstellfehler des Quecksilbertropfens ungefähr 2% beträgt und möglicherweise durch Verringerung des Durchmessers der Kolbenbürette herabgesetzt werden kann.

Beiden Elektroden gemeinsam ist die Zunahme des Fehlers bei kleinen $\Delta V/\Delta t$. Höhere Spannungsänderungsgeschwindigkeiten sind daher für genauere Messungen zu empfehlen. Die in den günstigsten Fällen zu erreichenden relativen Standardabweichungen von 3—4% sind für die meisten analytischen Anforderungen im ng-Bereich ausreichend und mit keinem anderen Verfahren zu erreichen.

Vergleich der beiden Elektroden. Ergebnisse

Aus den vorausgegangenen Untersuchungen ergibt sich, daß beide Elektroden bei der voltammetrischen Bestimmung des Bleis, Cadmiums und Thalliums vergleichbare, mit großen $\Delta V/\Delta t$ genauer werdende Werte liefern. Die amalgamierte Platinelektrode ist im allgemeinen empfindlicher als die stationäre Quecksilberelektrode gleicher Oberfläche. Inwieweit sich allerdings diese höhere Empfindlichkeit auch bei der Analyse sehr verdünnter Lösungen ausnutzen läßt, wird unter anderem von der verwendeten Grundlösung und der Ausbildung des Grundstromes abhängen. Letzterer ist z. B. in stark sauren Lösungen an der stationären Quecksilberelektrode wesentlich flacher ausgebildet als an der amalgamierten Platinelektrode. Andererseits ist im allgemeinen die Ausbildung der Stromspitzen und besonders ihre Trennung beim Vorliegen eines Gemisches von Kationen an amalgamierten Platinelektroden besser als bei stationären Hg-Elektroden[8]. Störungen durch das im Quecksilber

* Alle Bestimmungen wurden mit eingeschaltetem Verstärker ausgeführt zur Gleichhaltung des apparativen Fehlers.

gelöste Platin bei der Bestimmung einzelner Elemente[8] beeinträchtigen unter Umständen die Anwendbarkeit der amalgamierten Platinelektrode. Inwieweit sie allerdings unter den hier angegebenen Bedingungen der Verwendung amalgamierter Platinelektroden ins Gewicht fallen, muß noch näher untersucht werden. Möglicherweise lassen sich solche im Amalgam stattfindenden Reaktionen auch analytisch auswerten.

Amalgamierte Platinelektroden sind mechanisch robust und einfach aufzubauen. Die hier benutzte Form der stationären Quecksilberelektrode zeigt eine geringe Temperaturabhängigkeit und ist ebenfalls verhältnismäßig einfach zu erstellen. Welchen von beiden Elektroden der Vorzug zu geben ist, muß im Einzelfalle entschieden werden.

Zusammenfassung

Eine für die Zwecke der anodischen Amalgamvoltammetrie geeignete stationäre Quecksilberelektrode und eine amalgamierte Platinelektrode werden ausführlich beschrieben. Beide Elektroden werden hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit besonders bei verschiedenen Spannungsänderungsgeschwindigkeiten verglichen.

Herrn Prof. Dr. F. Strassmann danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln, dem Verband der Chemie für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

[1] Barker, G. C.: A.E.R.E. Report C/R 1563 (1957). — [2] DeMars, R. D., u. I. Shain: Analyt. Chemistry **29**, 1825 (1957); vgl. diese Z. **163**, 290 (1958). — [3] Frost, W.: Funkschau **29**, 45 (1957). — [4] Gardiner, K. W., u. L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **25**, 1393 (1953); vgl. diese Z. **143**, 437 (1954). — [5] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. 1951; 68A, S. 753, 754. — [6] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [7] Kalvoda, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 1390 (1957); vgl. diese Z. **162**, 371 (1958). — [8] Kemula, W., Z. Galus u. Z. Kublik: Bull. Acad. pol. Sci., Ser. sci. chim. VII, 723 (1959). — [9] Kemula, W., u. Z. Kublik: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 104 (1958); vgl. diese Z. **164**, 422 (1958). — [10] Kemula, W., Z. Kublik u. S. Gladowsky: J. electroanalyt. Chem. **1**, 91 (1959). — [11] Kemula, W., E. Rakowska u. Z. Kublik: J. electroanalyt. Chem. **1**, 205 (1959/60); vgl. diese Z. **177**, 207 (1960). — [12] Lord, S. S., R. C. O'Neill u. L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **24**, 209 (1952); vgl. diese Z. **139**, 429 (1953). — [13] Mamantov, G., P. Papoff u. P. Delahay: J. Amer. chem. Soc. **79**, 4034 (1957); vgl. diese Z. **168**, 48 (1959). — [14] Marple, Th. L., u. L. B. Rogers: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 574 (1954); vgl. diese Z. **148**, 219 (1955/56). — [15] Neeb, R.: diese Z. **171**, 321 (1959/60). — [16] Nicholson, M. M.: Analyt. Chemistry **32**, 1058 (1960). — [17] Nikelly, J. G., u. W. D. Cooke: Analyt. Chemistry **29**, 933 (1957); vgl. diese Z. **161**, 197 (1958). — [18] Peurifoy, P. V., u. W. G. Schrenk: Analyt. Chemistry **29**, 410 (1957); vgl. diese Z. **159**, 220 (1957/58). — [19] Randles, J. E. B.: Analyst **72**, 301, 304 (1947). — [20] Ševčik, A.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **13**, 349 (1948). — [21] Stromberg, A. G., u. V. E. Gorodovykh: Zavodskaja Laborat. **26**, 46 (1960); vgl. diese Z. **177**, 68 (1960).

Priv.-Doz. Dr. Rolf Neeb, Mainz,
Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität

Department Inorganic & Physical Chemistry Indian Institute of Science, Bangalore 12 (S. India)

Redox Indicators in Nonaqueous Cerimetry

By
G. Prabhakar Rao and A. R. Vasudeva Murthy

(Received December 5, 1960)

The use of oxidation-reduction indicators in volumetric analysis using aqueous solutions has been in vogue for several decades. Such studies, however, have scarcely been made in nonaqueous media. In the present investigation it has been observed that a few indicators employed as redox indicators in aqueous solution also show striking colour changes (some of them reversible) at the attainment of definite oxidation potentials even in nonaqueous medium. Ammonium nitrato cerate in acetonitrile has been used as the oxidizing agent and hydroquinone is employed as the reductant in the present investigation for oxidation-reduction studies. Ferroin, diphenylamine, methyl red, and Janus Green have been found to work satisfactorily as redox indicators for such a system. A brief account of the results is reported in this communication.

Experimental

Ammonium Nitrato Cerate. 0,05 N solution of the oxidant was prepared by dissolving 1.371 g of the salt in 50 ml of acetonitrile and the strength of the solution was checked up by iodimetric method described earlier[3]. The standard ceric solution was taken for purposes of titrations in a micro burette provided with guard tubes to protect the solution from atmospheric moisture.

Hydroquinone Solution. 0.05 N solution was prepared by dissolving 1.376 g of A.R. hydroquinone in 50 ml of acetonitrile and the strength of the solution was checked up by ceric sulphate method[2].

It may be mentioned that glacial acetic acid may be employed as a solvent for hydroquinone and indicators in place of acetonitrile. The analytical results were found to be the same as were found with acetonitrile as solvent. Acetic acid was therefore used to economise the solvent.

Indicator Solutions. *Ferroin.* 1.485 g of o-phenanthroline and 0.695 g of A.R. ferrous sulphate heptahydrate were weighed and dissolved in 100 ml of glacial acetic acid to give 0.025 M solution of the indicator.

Diphenylamine. 0.25% solution of diphenylamine in glacial acetic acid.

Methyl Red. 0.1% solution of methyl red in glacial acetic acid.

Janus Green. 0.1% solution in glacial acetic acid.

Procedure. Aliquot of the hydroquinone solution in acetic acid (2—5 ml) was pipetted out into a dry 25 ml conical flask and about 10 ml of glacial acetic acid, and 2 drops of indicator solution were added. The solution was titrated against the standard solution of ammonium nitrato cerate. The end point was noted when

the change of the colour of the indicator was observed. The colour change was quite sharp and could be noted within a difference of one drop (0.03 ml) addition of the oxidant. The colour changes noticed in each case are indicated below.

Ferroin. Initially red which changed to yellow at the end point. The colour change is reversible and the indicator could be used as a reversible redox indicator.

Diphenylamine. Initially colourless, became yellow as the titration proceeded and at the end point changed to violet. The colour change is reversible and the indicator could be used as a reversible redox indicator.

Methyl Red. Initially rose red and changed to yellow, at the end point. The colour change is not reversible.

Janus Green. Initially it has a blue colour which deepened as the addition of oxidant proceeded and became green towards the end and finally changed to pink-violet at the end point. The colour shade at the end point was very much influenced by the concentration of the indicator used. However, it is not difficult to locate the end point, which is quite sharp. Janus Green does not function as a reversible redox indicator under the experimental conditions.

The titre values were found to be highly reproducible. The results are presented in the Table below.

Table

No.	Indicator used	Hydroquinone taken in moles $\times 10^{-6}$	Ammoniumnitrato cerate consumed in moles $\times 10^{-6}$
1	Ferroin	82.68	165.66
2	Ferroin	124.02	248.00
3	Diphenylamine	82.68	166.56
4	Diphenylamine	124.02	249.6
5	Methyl Red	82.68	166.56
6	Methyl Red	124.02	249.6
7	Janus Green	82.68	165.36
8	Janus Green	124.02	247.0

It can be seen from the results of the Table that hydroquinone is quantitatively oxidized by ammonium nitrato cerate in acetic acid-acetonitrile medium. The experimental results correspond to the stoichiometric values within the limits of experimental error. The oxidation reduction process may be represented by the equation

$$C_6H_4(OH)_2 + 2Ce^{4+} \rightarrow C_6H_4O_2 + 2Ce^{3+} + 2H^+.$$

Each mole of hydroquinone consumes two equivalents of the oxidant.

It is well known that best attainment of equilibrium is obtained with hydroquinone/quinone system owing to the most complete reversibility of the redox reaction. The two oxidation stages of the material are formed from each other merely by gain or loss of two electrons. The

reaction takes place smoothly in both acetonitrile medium and acetic acid medium as well as in the mixture of two solvents. Acetonitrile has been found to be the satisfactory solvent for ammonium nitrato cerate as the solubility of the latter is more and the solution keeps its strength for a longer period of time in this solvent. The solubility of ammonium nitrato cerate in acetic acid is very limited and even such dilute solutions do not keep well even for a day[1].

Other indicators like Phenosafranine and Neutral Red, whose transition potentials are reported to be in the vicinity of that of Janus Green were tried in this titration without success. Further work is in progress.

The authors wish to express their grateful thanks to Prof. M. R. A. RAO for his keen interest in this work.

References

[1] HINSVARK, O. N., and K. G. STONE: Analyt. Chemistry **28**, 334 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 313 (1956). — [2] KOLTHOFF, I. M., and R. BELCHER: Volumetric Analysis III, Intersci. Publ., 1957, p. 164. — [3] RAO, G. PRABHAKAR, and A. R. VASUDEVA MURTHY: Z. analyt. Chem. **177**, 86 (1960).

Prof. Dr. A. R. VASUDEVA MURTHY, Department of Inorganic & Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore-12 (India)

Über eine Adsorption farbiger Stoffe aus Farbreaktionen

Von

L. ROSENTHALER

(Eingegangen am 25. Januar 1961)

In Flüssigkeiten vorhandene Farbstoffe lassen sich bekanntlich an tierische oder pflanzliche Fasern adsorbieren; für die Adsorption farbiger Nichtfarbstoffe können chromatographische Adsorption und Papierchromatographie verwendet werden. Bescheidenere Ziele als diese Verfahren verfolgt die in dieser Arbeit angewandte Methode, die vor den zuletzt genannten Verfahren immerhin den Vorzug hat, auch nicht der bescheidensten Apparatur zu bedürfen. Dies Verfahren besteht darin, der in alkalischem Milieu gebildeten farbigen Flüssigkeit eine $10^0/_0$ige Lösung von Magnesiumsulfat hinzuzusetzen; die farbigen Stoffe werden dann in zahlreichen, wenn auch nicht in allen Fällen, von dem entstandenen Magnesiumhydroxyd adsorbiert. Von dieser Eigenschaft des Magnesiumhydroxyds hat PITTARELLI schon 1921 Gebrauch gemacht, indem er der bei der Formazanreaktion des Acetaldehyds entstandenen farbigen Flüssigkeit Magnesiumsulfat hinzusetzte. Wenn auch meistens die Flüssigkeit nicht völlig entfärbt wird, so ist der farbige Stoff doch immer im Niederschlag angereichert, der übrigens in nicht wenigen Fällen anders gefärbt ist als die Flüssigkeit.

Tabelle

Stoff	Konzentration 1:	Farbe der Lösung	Farbe des Mg-Niederschlags
		Diazo-Reaktion	
Äthanol	100	Rot	Lila
		Arnold-Mentzel-Reaktion	
Formaldehyd	10^4	Rot	Rot
	10^6	Rosa	Rosa
		Formazan-Reaktion	
	10^4	Fuchsinrot	Lila
	10^5	Fuchsinrot	Lila
	10^7	Langsam rosa	Rosa
		Thiobarbitursäure + KOH	
Vanillin, Äthylvanillin	10^3	Rosa	Rosa
		Frommer-Reaktion mit Salicylaldehyd	
Aceton	10^3	Rot	Rot
		Frommer-Reaktion mit p-Hydroxybenzaldehyd	
Aceton	10^3	Rot	Rosa
	10^4	Schwach rosabraun	Rosa
		Guareschi-Lustgarten-Reaktion	
Thymol	10^3	Schwachgelbgrün	Farblos
α-Naphthol	10^3	Hellgrün	Stark grün
	10^4	Sehr schwach hellgrün	Wahrnehmbar grün
β-Naphthol	10^3	Schwach hellgrün	Wahrnehmbar grün
Resorcin	10^3	Rosa	Rosa
	10^4	Sehr schwach rosa	Lila
Phloroglucin	10^3	Rötlichbraun	Rötlichbraun
o-Hydroxychinolin	10^3	Hellgrün	Schwach gelbgrün
		Kupplung mit p-Diazobenzolsulfosäure	
Thymol	10^4	Rötlichbraun	Rotbraun
	10^5	Braun	Rotbraun
	10^6	Langsam hellgelb	Hellbraun
α-Naphthol	10^4	Rosa	Lila
	10^6	Rosa	Lila
	10^7	0	Wahrnehmbar lila
β-Naphthol	10^4	Rosa	Rosa
	10^5	Schwach rosa	Rosa
Brenzcatechin	10^4	Rosa	Rosa
	10^5	Schwach rosa	Rosa
Guajakol	10^4	Rotbraun	Braun orange
	10^5	Braun	Braun orange
	10^6	Kaum wahrnehmbar braun	Braunrosa
Resorcin	10^4	Braunrosa	Rotbraun

Tabelle (Fortsetzung)

Stoff	Konzentration 1:	Farbe der Lösung	Farbe des Mg-Niederschlags
Orcin	10^5	Gelb	Gelb
	10^6	Hellgelb	Gelb
Phloroglucin	10^5	Gelbbraun	Gelbbraun
o-Hydroxychinolin	10^4	Braunrosa	Rosa
	10^5	Langsam rosa	Lila
	10^6	Sehr schwach rosa	Lila
Nach Diazotierung Kuppelung mit α-Naphthol			
Anilin	10^4	Braunrosa	Rosa
	10^6	Rosa	Lila
	$5 \cdot 10^6$	Rosa	Lila
α-Naphthylamin	10^5	Braunrosa	Lila
	10^7	Rosa	Lila
β-Naphthylamin-hydrochlorid	10^5	Rosa	Rosa
	10^6	Schwach rosa	Rosa
α-Naphthylamin-6,8-disulfosäure	10^4	Rosa	Rosa
	10^5	Rosa	Lila
	10^6	Kaum wahrnehmbar rosa	Lila
o-Dianisidin	10^5	Blau	Blau
	10^6	Sehr schwach blau	Schwach blau
Benzidin	10^5	Rotlila	Blau
	10^6	Bläulich	Blau
	10^7	0	Schwach blau
o-Tolidinhydrochlorid	10^5	Purpurn	Blau
	10^6	Schwach blau	Blau
Natronlauge			
Anthrachinonsulfosaures Natrium	10^5	Lila	Lila
	10^6	Kaum wahrnehmbar lila	Lila

Wäscht man den abfiltrierten Niederschlag mit Wasser und überzieht ihn vor dem völligen Austrocknen mit einem farblosen Lack — ich selbst benütze eine acetonische Lösung von Nitrocellulose — so kann man ihn konservieren und als Demonstrationsobjekt verwenden.

Zur Erläuterung des Vorhergehenden seien in der Tabelle einige Beispiele gegeben.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß 10 g Reaktionsflüssigkeit tropfenweise unter Umschütteln mit soviel der 10%igen Lösung des Magnesiumsulfats versetzt wurden, bis die Flüssigkeit mehr oder weniger entfärbt wurde oder wenigstens nicht weiter aufhellte. Dann wurde abfiltriert und ausgewaschen.

Es sei noch bemerkt, daß die Färbung der Mg-Niederschläge manchmal erst nach einiger Zeit eintritt.

Versuche, auch aus sauer reagierenden Flüssigkeiten farbige Adsorbate zu gewinnen, sind im Gang.

Literatur

Pittarelli, E.: Bull. Acad. Méd. **84**, 132 (1920); J. Pharmac. Chim. (7) **23**, 21 (1921).

Prof. Dr. L. Rosenthaler, Bern, Seftigenstr. 40 (Schweiz)

Amperometric Determination of Cobalt as Tellurite

By

G. S. Deshmukh, V. D. Anand and A. Joseph

With 4 Figures in the Text

(Received November 18, 1960)

Amperometric determination of cobalt has not received much attention. Of the few references available in literature the earliest reference is to the use of α-nitroso-β-naphthol, the most common precipitant for cobalt (by Kolthoff and Langer[10]). Potassium ferricyanide was used in the amperometric titration of cobalt by Kalvoda and Zýka[9], and Hume and Kolthoff[7]. Anthranilic acid was employed by Ždanov and coworkers[23,24]. Isonitroso-2-naphthylamine was found to give good results in the amperometric titrations of cobalt by Okáč and Grácová[18] who employed acetic acid-sodium acetate buffers, while Suchý[20] used pyridine-ammonium thiocyanate. Potassium mercury tetra thiocyanate was used as a reagent by Chadejev and Mirbadaleva[4]. Cyclohexane dione dioxime (nioxime) has been utilized by Calzolari and Furlani[3] and Ishibashi et al.[8]. The chelatometric agent EDTA (disodium salt of ethylenediamine tetracetic acid) has also been employed recently by Usatenko and Vitkina[21], while Saraswat[19] has titrated cobalt with potassium ferrocyanide. Indirectly cobalt has been titrated amperometrically as the hexamine cobalt(III) chloride with sulphate, pyrophosphate and ferrocyanide by Laitinen and Burdett[12]. A review on the application of amperometric technique to the determination of different metals has recently been contributed by Bozsai[2]. Amperometry of cobalt has also been reviewed therein.

The precipitation of cobalt as the normal tellurite reported by Lenher and Wolensky[14] has been made the basis of gravititrimetric[1], conductometric and p_H titration[5] procedures recently. A confirmation of the results already obtained was sought through the application of the amperometric technique to determination of cobalt as tellurite.

Experimental and Results

Apparatus. A Fisher Elecdropode (Catalog No. 9—317) was used for recording the current-potential characteristics of the systems during the amperometric titrations of cobalt. The elecdropode is a self-contained unit, working on 115 volts A. C. mains, having a built in galvanometer and is employed in conjunction with the dropping mercury electrode. The typical electrolytic cell used has an anode consisting of a pool of mercury at the bottom of the cell and the mercury drops, issuing at the rate of about 3 seconds per drop, from the glass capillary tube dipping below the surface of the test solution constitute the cathode. The drops are charged negatively to determine the reducible ions and positively for the oxidizable ions. The working of the instrument involves the increment method which makes it necessary merely to obtain current values at a limited number of points in order to carry out an analysis.

Solutions. Cobaltous chloride solution (approx. 0.1 M) was prepared from a B.D.H. AnalaR sample and was standardized by the anthranilate method[22].

The potassium tellurite solution from a B.D.H. Reagent grade sample was standardized gravimetrically by the method of LENHER and HOMBERGER[13].

A stock solution of molar potassium chloride was prepared from AnalaR grade salt.

Gelatin solution used was 0.1% and was prepared according to details given by MEITES[17a]. Fresh solutions of gelatin were prepared every day.

Determination of Cobalt as Tellurite. Aliquots of the cobalt solution were taken in a beaker and requisite amounts of potassium chloride, gelatin and ethanol were added so as to have an over all concentration of 0.1 M, 0.01% and 10% respectively. The solution was deaerated for 10 minutes by passing through it a rapid stream of purified nitrogen.

Necessary connections were made and a potential of — 1.5 volts vs. S.C.E. was applied to the dropping mercury electrode. The drop time was adjusted for 3 seconds per drop and the scale deflection noted.

The mean galvanometer reading was now recorded after each addition of an aliquot of potassium tellurite from a microburette. The mixture was deaerated and thoroughly mixed by a rapid stream of nitrogen and the precipitate allowed to settle for one minute before observing the current. The process was repeated till a sufficient excess of the tellurite had been added, noting at least 5 or 6 readings before the equivalence point and a similar number beyond it. The strength of the titrant was about 10 times stronger than that of the test solution to reduce the dilution effect. Correction for volume factor, $i_{obs.} \frac{(V+v)}{V}$ was, however, applied to obtain greater accuracy. The corrected currant values were plotted against the volume of the titrant added. Point of intersection of the plots was read at the volume axis to get the end point.

Results of the titrations of different concentrations of cobalt as tellurite are given in Table 1 and shown in Figs. 1 and 2.

The effect of ethanol on the stoichiometry of the reaction was also studied by varying the alcohol concentration from 5—25%. The results are returned in Table 2 and presented in Fig. 3. For the sake of comparison a curve for the aqueous titration has also been included.

Polarograms for cobalt and tellurium in 0.1 M KCl containing 0.01% gelatin were plotted from actual current recordings (Fig. 4) so as to find

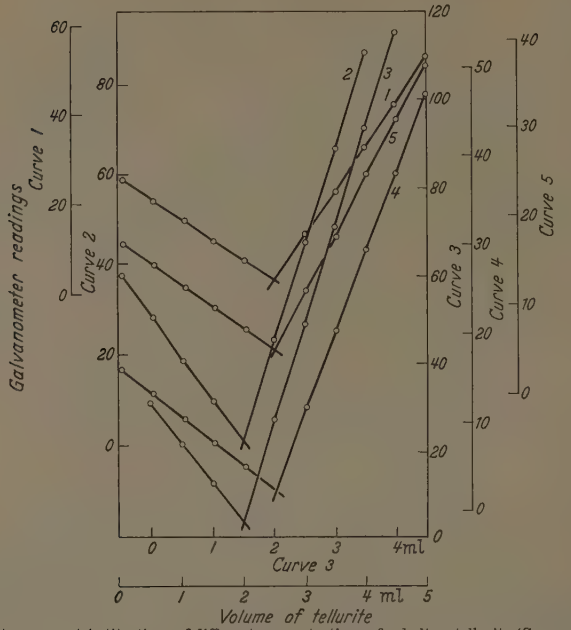

Fig. 1. Amperometric titrations of different concentrations of cobalt as tellurite (Curves *1—5*). (Appl. pot. 1.5 V vs. S.C.E. in 0.1 M KCl.)

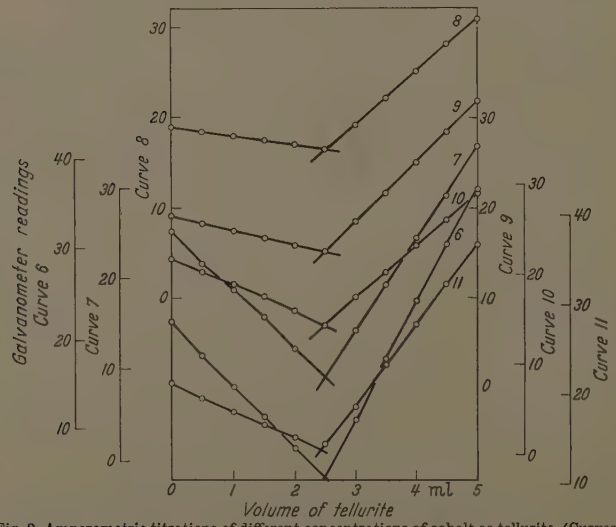

Fig. 2. Amperometric titrations of different concentrations of cobalt as tellurite. (Curves *6—11*)

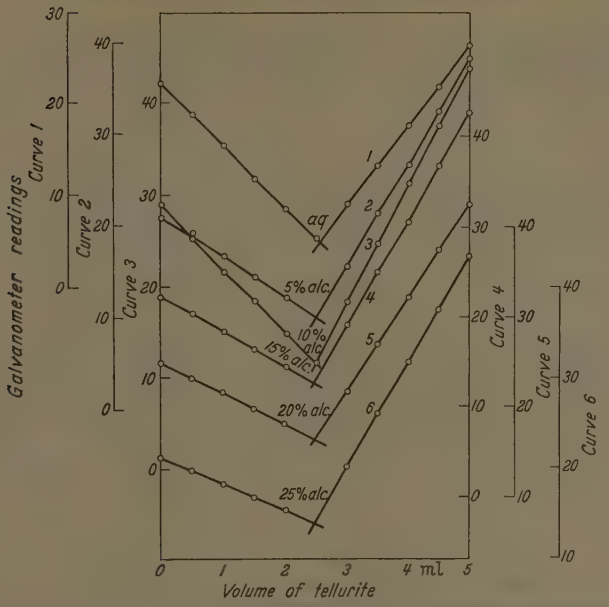

Fig. 3. Effect of ethanol on the amperometric titration of cobalt as tellurite. (Appl. pot. 1.5 V vs S.C.E. in 0.1 M KCl)

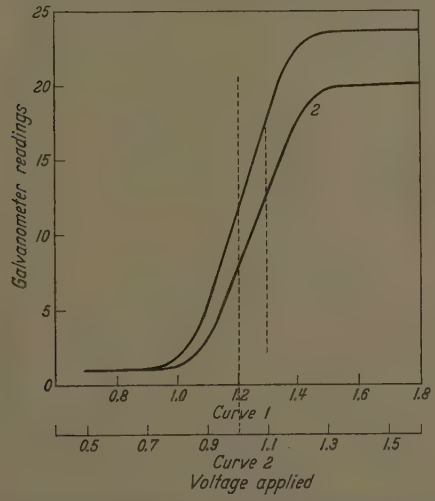

Fig. 4. Polarograms of cobalt and tellurium in 0.1 M KCl + 0.01% gelatin. (Drop time 3 sec/drop; conc. of Co 0.1 mM; conc. of Te 0.1 mM.) $E_{1/2}$ of Co (*1*): — 1.2 V vs. S.C.E.; $E_{1/2}$ of Te (*2*): — 1.1 V vs. S.C.E.

out the most suitable e.m.f. that may be applied during the course of the above titrations. The value determined thereby has been used for the amperometric determination of cobalt as tellurite.

Discussion

When a mixture of reducible substances is electrolysed at a potential at which all are reduced, the total diffusion current will usually be the sum of the diffusion currents that each substance would produce in the same supporting electrolyte if it were present alone at the same concentration. If this were not the case generally, polarographic analysis would be of little practical value.

The rule, however, is not invariably true. There are instances in which the reduction product of one reaction may react with another reducible substance in a manner that prevents the reduction of the second substance more or less completely. When this occurs, the total diffusion current will be smaller than that expected from the additivity principle.

Among many such cases, Lingane and Niedrach[16] cited the examples of interfering electrode reactions with mixtures of Te^{4+} and Se^{4+} and metal ions. They found that the apparent height of the reduction wave of Te^{4+} in strongly alkaline media was decreased in the presence of hydrogen plumbite ion as the telluride ion produced by reduction of Te^{4+} reacts with $HPbO_2^-$ ion to give lead telluride.

In the amperometric titration of cobalt with tellurite, the above considerations had to be fully taken into account in making the choice for a suitable supporting electrolyte, and the applied potential at which the titrations were performed; so as to obviate the effect of suppression of the waves due to tellurite as observed by Lingane and Niedrach[16], particularly by metals whose reduction waves precede those of Te^{4+}.

The choice of a suitable supporting electrolyte, in the amperometric titration of cobalt as tellurite was limited by the observation during previous work[1], that the reaction

$$CoCl_2 + K_2TeO_3 \rightarrow CoTeO_3 + 2\,KCl$$

proceeds best in neutral solution and the p_H range between 6.5—8.5, the last figure being observed at the end of the reaction[5]. Of the various supporting electrolytes available for cobalt[17b], the choice was restricted to potassium chloride since the other supporting electrolyte conforming to these conditions e.g., NH_4OH—NH_4Cl would form strong complexes with cobalt and would, therefore, interfere in the precipitation of normal cobalt tellurite. The reduction of cobalt in potassium chloride is reported to be irreversible by Lingane and Kerlinger[15]. It was, however, observed that the i_d vs C relationship is linear for cobalt concentrations up to

15 millimolar. This upper limit has also been observed during the present work. Actual polarograms for cobalt in potassium chloride supported the findings of LINGANE and KERLINGER[15]. The $E_{1/2}$ for Co^{2+} was found to be — 1.21 volts vs. S.C.E., a value in fair agreement with the findings reported in literature.

The only reported reduction of tellurium in potassium chloride by HAUS and VON STACKELBERG[6] was effected in 4 M solutions of the supporting electrolyte. Polarograms in 0.1 M KCl drawn by the authors gave a value for $E_{1/2} = -1.10$ volt vs. S.C.E.

The applied potential at which these two ions should give a constant diffusion current plateau was found to lie between — 1.3 to — 1.8 volts. The applied potential chosen for the present work was — 1.5 volts.

As both the ions are reducible at the potential applied a *v*-shaped curve may be expected from the amperometric titration of cobalt against tellurite. Such titrations, where both the test ion and the reagent are reducible at the dropping mercury electrode at a given potential, were shown by KOLTHOFF and PAN[11] to give most accurate results.

Table 1. *Amperometric Determination of Cobalt as Tellurite*

No.	Strength of cobalt solution mM	Strength of tellurite solution mM	Amount of cobalt		Error %
			Taken mg	Found mg	
1	9.822	98.910	14.47	14.43	— 0.28
2	7.858	79.128	11.58	11.58	—
3	5.893	59.346	8.682	8.688	+ 0.06
4	3.923	39.564	5.788	5.794	+ 0.11
5	1.964	19.782	2.894	2.897	+ 0.18
6	0.982	9.891	1.447	1.447	—
7	0.786	7.913	1.158	1.161	+ 0.25
8	0.589	5.935	0.868	0.870	+ 0.19
9	0.393	3.956	0.579	0.578	+ 0.10
10	0.196	1.978	0.2894	0.2885	+ 0.30
11	0.098	0.989	0.1447	0.1452	+ 0.34

The results obtained during the course of this work, for cobalt concentrations varying from 0.1 to 10 millimolar solutions (cf. Table 1) have confirmed these expectations and are quite accurate, the maximum error being 0.3%.

Although the addition of alcohol was not found necessary in quantitative or conductometric and p_H studies, it was essential to add 10% ethanol in the amperometric work as the solubility effect at the lower concentrations of cobalt used in these studies were appreciable. The effect of varying ethanol concentrations was studied to arrive at this conclusion (cf. Table 2, Fig. 3).

The ratios of cobalt and tellurium conform invariably to the molar ratio of 1:1 and agree with the findings of LENHER and WOLENSKY[14], and the earlier work by the present author[1,5]. This supports the formation of the normal tellurite of cobalt, $CoTeO_3$, under these experimental conditions.

Table 2
Effect of Alcohol Concentration on the Amperometric Titration of Cobalt as Tellurite

No.	Concentration of ethanol %	Amount of cobalt		Error %
		Taken mg	Found mg	
1	nil	1.447	1.385	— 4.3
2	5	1.447	1.429	— 1.3
3	10	1.447	1.447	—
4	15	1.447	1.447	—
5	20	1.447	1.450	+ 0.29
6	25	1.447	1.445	— 0.08

Summary

The precipitation of cobalt as the normal tellurite has been made the basis of an amperometric titration procedure for the determination of cobalt. Potassium chloride (0.1 M) was used as the supporting electrolyte with gelatin as the maximum suppressor. The titrations were performed in a 10% ethanolic medium. $E_{1/2}$ for cobalt and tellurium were found to be — 1.21 and — 1.10 volts vs. S.C.E. respectively. Titrations were performed at an applied potential of — 1.5 volts vs. S.C.E. at which both cobalt and tellurium are reducible. Effect of ethanol on the equivalence point of the titration was also studied. The procedure described is simple and accurate, and is applicable over a wide range of cobalt concentrations varying from 0.1—10 millimolars. The results support the molar ratio 1:1 for Co and Te in agreement with earlier findings of the author.

Acknowledgements. Sincere thanks of the authors are due to Professor S. S. JOSHI for keen interest. Thanks are also due to the Head of the Chemistry Department for providing the facilities. Financial assistance from the Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs during the course of this work to one of us (V.D.A.) is also acknowledged.

References

[1] ANAND, V. D., and G. S. DESMUKH: Z. analyt. Chem. **172**, 264 (1960). — [2] BOZSAI, I.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **9**, 195 (1956). — [3] CALZOLARI, C., and C. FURLANI: Ann. Triest, Cura Univ. Trieste, Sez. **2**, 22, 89 (1959). — [4] CHADEJEV, V. A., and A. I. MIRBADALEVA: Z. anal. Chim. **11**, 176, 710 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 126 (1957). — [5] DESHMUKH, G. S., V. D. ANAND and A. K. VISHWANATH: Z. analyt. Chem. **172**, 260 (1960). — [6] HAUS, W., and M. VON STACKELBERG: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 62 (1950). — [7] HUME, D. N., and I. M. KOLTHOFF: J. Amer. chem. Soc. **71**, 867 (1949). — [8] ISHIBASHI, M., T. FUJINAGA and K. KAWAMURA: Bull. chem. Soc. Japan **26**, 513 (1953); cf. Z. analyt.

Chem. **144**, 144 (1955). — [9] Kalvoda, R., and J. Zýka: Chem. Listy **45**, 462 (1951). — [10] Kolthoff, I. M., and A. Langer: J. Amer. chem. Soc. **62**, 3172 (1940); cf. Z. analyt. Chem. **128**, 316 (1948). — [11] Kolthoff, I. M., and Y.-D. Pan: J. Amer. chem. Soc. **61**, 3402 (1939); cf. Z. analyt. Chem. **128**, 313 (1948). — [12] Laitinen, H. A., and L. W. Burdett: Analyt. Chemistry **23**, 1268 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 215 (1952). — [13] Lenher, V., and A. W. Homberger: J. Amer. chem. Soc. **30**, 387 (1908); cf. Z. analyt. Chem. **50**, 516 (1911). — [14] Lenher, V., and E. Wolensky: J. Amer. chem. Soc. **35**, 718 (1913). — [15] Lingane, J. J., and H. Kerlinger: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 77 (1941). — [16] Lingane, J. J., and L. W. Niedrach: J. Amer. chem. Soc. **71**, 196 (1949). — [17] Meites, L.: Polarographic Techniques, Intersci. Publ., New York 1955. a) p. 135; b) 259. — [18] Okáč, A., and L. Grácová: Chem. Listy **47**, 367 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 128 (1954). — [19] Saraswat, H. C.: J. Sci. Ind. Res. **17B**, 45 (1958). — [20] Suchý, K.: Sborník Celostátní Konf. Anal. Chemiků **1**, 25 (1952), Pub. 1953; cf. Chem. Abstr. **49**, 13014 (1955). — [21] Usatenko, Yu. I., and M. A. Vitkina: Nauč. Doklady Vyššei Školy, Chim. i. Chim. Technol. **1958** No. 3, 502. — [22] Wenger, P.-E., C. Cimerman and A. Corbaz: Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 314 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **122**, 298 (1941). — [23] Ždanov, A. K., and A. M. Jakubov: Trudy Svedneaziat. Gosudarst. Univ. im. V. I. Lenin, Chim. Nauk. **55**, No. 7, 71 (1954); cf. Chem. Abstr. **51**, 8578 (1957). — [24] Ždanov, A. K., R. I. Tseitlin and A. M. Jakubov: Zavodskaja Laborat. **21**, 7 (1955).

V. D. Anand, Chemical Laboratories, Indian Institute of Technology, Agricultural Gardens, Kanpur (India)

National Physical Laboratory, Hillside Road, New Delhi (India)

Cerimetric Method for the Assay of Pyrolusite

By

M. R. Verma, S. K. Mathur, Prabhu Dayal and (Miss) S. Adwani

(Received September 2, 1960)

Manganese occurs naturally in the form of a large number of ores and depending upon the use to which it is put e.g. for metallurgical purposes or as a depolariser in dry batteries, the ore is evaluated for total manganese or for the manganese dioxide content respectively. For the estimation of manganese dioxide, the following three methods have been developed: 1. Levol and Poggiale's method, modified by Lunge; in this the ore is treated with ferrous sulphate in an inert atmosphere; 2. arsenious oxide method; the ore is treated with a known weight of arsenious oxide; and 3. Fresenius-Will method modified by Mohr; the ore is treated with an excess of oxalic acid. Of these, the last one is employed most frequently in technical laboratories on account of its simplicity and ease. In this method a known weight of the dry and powdered ore is treated with a known volume of 1 N oxalic acid, some sulphuric acid and water are added and the solution kept simmering slowly till no black particles are

visible. A blank solution of oxalic acid is similarly treated for the same period. At the end, the solution is filtered, the filtrate and blank made to definite volume separately and an aliquot of each titrated against standard potassium permanganate solution. From the amount of oxalic acid consumed, the quantity of manganese dioxide and thence the percentage of the same can be calculated.

During the course of the last few years, ceric salts have been introduced as oxidising agents in volumetry. The two most important ones are ceric ammonium nitrate and ceric sulphate. Unlike the solution of potassium permanganate that of ceric salt is more stable. The latter can be used in the presence of perchloric, sulphuric, nitric or hydrochloric acid.

Suitable indicators have been also developed and ceric salts can be used for the estimation of reducing agents including oxalic acid used in analytical practice. The present investigation was untertaken to see if ceric ammonium nitrate could be employed for the assay of pyrolusite ores.

Experimental

1. Pyrolusite Ores. Obtained from different sources in India, powdered to B. S. 100 mesh and kept in a clean dry bottle.

2. 1 N Oxalic acid Solution (Stock solution). 63 g of the acid were dissolved in water and made up to 1 litre.

3. 0.2 N Sodium oxalate Solution. 6.7 g (Analar salt) dried at 110° C were dissolved in water and volume made up to 500 ml. Strength was calculated.

4. 0.1 N Ceric ammonium nitrate Solution. 55 g were dissolved in 84 ml of 70% perchloric acid and 500 ml of water. The solution was filtered through abestos pad and made up to 1 litre. This stock solution was standardised by titration against sodium oxalate. To an aliquot was added 25 ml of 20% of hydrochloric or sulphuric acid using ferroin as the indicator. Titration was carried out at 60° C.

5. 0.1 N Potassium permanganate Solution. This was standardised against sodium oxalate by titrating an aliquot containing dilute sulphuric acid at 50—60° C.

Known weight (ca. 0.8 g) of the ore was taken in a wide mouthed conical beaker and to this added 25 ml of 1 N oxalic acid solution, 10 ml of conc. sulphuric acid and water to make a total volume of about 150 ml. A blank containing the same volume of oxalic acid, sulphuric acid and water was taken separately. Any loss in water during the course of heating was made up. The two solutions were digested slowly till all the black particles had dissolved. Undissolved silica was left behind in each case. The time required for completion of the solution varied from 30 min in the case of activated pyrolusites to about 3—4 hours in the case of the harder and highly ferruginous grades. Blank was also made to the same volume.

An aliquot of the solution was taken and titrated against potassium permanganate solution at 50—60° C till a permanent pink point was obtained.

Another aliquot was taken and to it were added 25 ml of 20% of hydrochloric acid. The solution was warmed to 50—60° C and a rough titration carried out with ceric nitrate solution till the appearance of a permanent yellow tinge which is the characteristic of excess ceric ion. In the next case when about $^3/_4$th of the required quantity of ceric solution had been added, four drops of the indicator ferroin were added and the titration continued till the colour just changed to blue. The solution was kept warm throughout.

Table

Sample No.	Source	Description	Time of digestion hours	MnO_2%		Additional acid added for cerimetric titration	Remarks
				Potassium permanganate titration	Ceric ammonium nitrate titration		
1.	Merck	80—90% pulverised pyrolusite	0.5	84.6	84.7	hydrochloric	
2.	C. P. Manganese Ore Co., Dongri Buzurg	standard peroxide of manganese ore	2.5	94.2	94.16	hydrochloric	
3.	C. P. Manganese Ore Co., Dongri Buzurg	low ferruginous peroxide of manganese ore	2.5	91.55	91.47	hydrochloric	
4.	Shivrajpur Syndicate Ltd.	A grade (min 90% MnO_2)	2.5	92.4	92.34	hydrochloric	
5.	Shivrajpur Syndicate Ltd.	C grade (min 80% MnO_2)	2.5	82.71	82.63	hydrochloric	for cerimetric titrations use of hydrochloric acid could be dispensed with; identical results were obtained.
6.	Industrial Physics Division, N.P.L.	activated pyrolusite (English)	0.5	72.1	72.1	none	the solutions were yellow making it difficult to judge the end point in the presence of hydrochloric acid, hence it was avoided.
7.	Tata Iron & Steel Co.	Joda manganese ore (high grade)	3.5	77.7	77.8	none	
8.	Tata Iron & Steel Co.	Joda manganese ore (medium grade)	3.5	64.69	65.13	none	
9.	Tata Iron & Steel Co.	Joda manganese ore (low grade)	3.5	50.4	50.75	none	

In the case of samples which contained appreciable quantities of iron, it was difficult to judge the end-point. In such cases, addition of hydrochloric acid was avoided. There was no difficulty in getting a sharp and consistent end-point.

Addition of hydrochloric acid has been recommended for carrying out the cerimetric titrations but it appears to be unnecessary.

The blanks were similarly titrated with the permanganate and the ceric solutions.

In a separate case instead of pyrolusite, 0.5 g of ferric oxide was digested with oxalic acid and the solution made in the usual manner. It was found that no amount of oxalic acid had been consumed. Presence of large quantities of iron oxide (ic), in the ores, therefore, do not affect the determination of MnO_2.

In the Table (p. 183) the comparative values of MnO_2 content of ores are given as determined by the permanganate and the ceric nitrate methods.

As the determination of MnO_2 content of the ores is based essentially on the back titration of unused oxalic acid, theoretically there should be no difficulty in using an alternative oxidising agent for the purpose. As may be seen by a perusal of the above results, there is a close agreement between the values obtained by the permanganate method and the ceric nitrate method. In standard procedure for ceric titrations, hydrochloric acid has been recommended to be added, while some authors hold that there is some decomposition of the ceric solution in its presence. The present authors observed that reproducible results are obtained by using either hydrochloric or sulphuric acid, but in the case of ores having a high iron oxide content, the end-point can be judged better using sulphuric acid only. It is, therefore, concluded that ceric ammonium nitrate solution can with advantage be substituted for potassium permanganate in the assay of pyrolusite.

Our thanks are due to M/s Shivrajpur Syndicate' C.P. Manganese Ore Co., M/s Tata Iron & Steel Co. and Division of Industrial Physics, N.P.L., for making available samples of pyrolusite used in the present investigation.

M. R. Verma, Head of the Division of Analytical Chemistry, National Physical Laboratory, Hillside Road, New Delhi-12 (India)

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Universität Lódź (Polen)

Fluorimetrische Titration von Sulfiden und Mercaptanen mit Tetraquecksilberacetatfluorescein

Von
MIECZYCSŁAW WROŃSKI

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. November 1960)

Wie schon in der vorhergegangenen Arbeit mitgeteilt wurde[1], kann die Fähigkeit der Verbindungen, die SH-, NHCS- oder mehrfache NHCO-Gruppen enthalten, die Fluorescenzintensität von Tetraquecksilberacetatfluorescein (das weiter als TMF bezeichnet wird) herabzusetzen, zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung dieser Verbindungen ausgenutzt werden. Für die quantitative Bestimmung wurde eine Arbeitsweise vorgeschlagen, die auf der Messung der Erniedrigung der Fluorescenzintensität bei Einführung der untersuchten Substanz in überschüssige TMF-Lösung beruht; die gesuchte Konzentration wird auf der entsprechenden Eichkurve abgelesen.

In der vorliegenden Arbeit wird die direkte Titration von Sulfiden und Mercaptanen mit TMF-Lösung beschrieben, wobei die Äquivalenzpunkte graphisch ermittelt werden. Nach dieser Methode lassen sich in günstigen Fällen Sulfide und Mercaptane nebeneinander bestimmen; die Ausführung ist einfach, die Empfindlichkeit der Bestimmung ist gegenüber dem indirekten Verfahren erhöht. Für die Bestimmung von Verbindungen mit NHCS-Gruppen ist aber die indirekte Methode besser geeignet, weil diese Verbindungen mit überschüssigem TMF unter Abspaltung von Sulfiden reagieren.

Experimenteller Teil

Reagentien. 1. $5 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ n TMF-Lösung wird bereitet, indem man 1,5—15 mg TMF[1] in 1 Liter 0,01 n Natronlauge löst. (Werden z.B. 14,3 mg TMF von 58,8% Hg-Gehalt in 1 Liter gelöst, so beträgt die Normalität $0{,}0143 \cdot 0{,}588/200 = 4{,}20 \cdot 10^{-5}$ n.) In brauner Flasche kühl aufbewahrt, bleibt die Lösung mindestens zwei Wochen unverändert.

2. Die Lösungen von Natriumsulfid, Thiophenol und Methylmercaptan wurden durch entsprechende Verdünnung von etwa 0,1 n Lösungen mit 0,8%igem Formalin hergestellt. Die ursprünglichen Konzentrationen von Sulfiden und Methylmercaptan wurden durch Titration mit o-Hydroxyquecksilberbenzoesäure in Gegenwart von Thiofluorescein als Indicator ermittelt, die Konzentration von Thiophenol ergab sich durch Titration mit Quecksilber(II)-acetatlösung in Gegenwart von Diphenylcarbazon als Indicator[2]. Der Zusatz von Formalin verhindert die Oxydation von Sulfiden und Mercaptanen infolge Bildung von Verbindungen mit

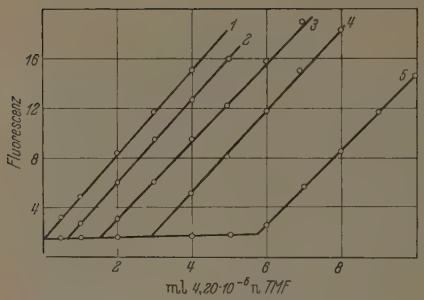

Abb. 1. Fluorimetrische Titrationskurven von Schwefelwasserstoff: *1*—0, *2*—0,040, *3*—0,100, *4*—0,200, *5*—0,400 μg H_2S in 25 ml

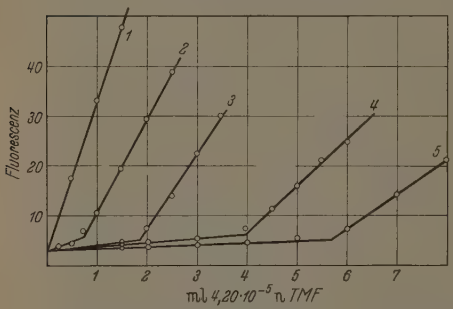

Abb. 2. Fluorimetrische Titrationskurven von Thiophenol: *1*—0, *2*—3,68, *3*—9,20, *4*—18,4, *5*—27,6 μg C_6H_5SH in 25 ml

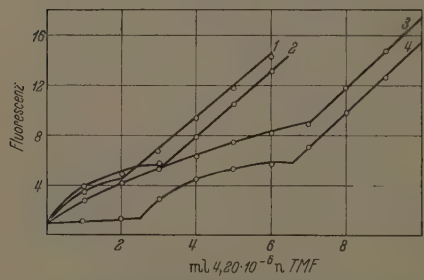

Abb. 3. Fluorimetrische Titrationskurven von Methylmercaptan allein und mit Zugabe von Schwefelwasserstoff: *1*—0,35, *2*—0,71, *3*—1,42 μg CH_3SH in 25 ml, *4*—0,200 μg H_2S und 0,71 μg CH_3SH in 25 ml

den Formeln $RSCH_2OH$ bzw. $HOCH_2SCH_2OH$, die in alkalischer Lösung wieder zu Mercaptanen, Sulfiden und Formaldehyd gespalten werden.

Ausführung. Man versetzt 25 ml der zu untersuchenden Lösung im Becherglas (⌀ = 36 mm) mit 0,5 ml 1 n Natronlauge und titriert mit TMF-Lösung. Nach jeder Reagenszugabe wird die Probe umgerührt und die Fluorescenzintensität bei Einstellung T, 4E, L_2 unter Anwendung der LS-Glühlampe (für Titrationen mit TMF erwies sich diese Einstellung als die empfindlichste) mit dem Pulfrich-Photometer gemessen. Man trägt die so erhaltenen Fluorescenzwerte in Abhängigkeit von der Reagensmenge graphisch auf und bestimmt daraus den Äquivalenzpunkt.

Die Abb. 1—3 und die Tabelle zeigen die Titrationskurven und die gefundenen Zahlenwerte.

Diskussion der Ergebnisse

Die fluorimetrischen Titrationskurven bestehen im Falle von Sulfid und Thiophenol aus zwei Geraden, die sich im Äquivalenzpunkt schneiden, wobei die erste Gerade nahezu parallel zur x-Achse liegt. Beim Methylmercaptan ist der erste Kurvenast etwas gebogen, was die Genauigkeit der Bestimmung ungünstig beeinflußt. Titriert man Sulfid und Methylmercaptan nebeneinander, so erhält man Kurven, an welchen die dem Sulfid und dem Methylmercaptan entsprechenden Teile leicht erkannt werden, da Sulfid zuerst mit TMF reagiert.

Tabelle. *Bestimmung von Sulfiden und Mercaptanen*

Verbindung	Gegeben (μg)	Gefunden (μg)	Abweichung (%)
Schwefelwasserstoff	0,040	0,043	+ 7
Schwefelwasserstoff	0,100	0,108	+ 8
Schwefelwasserstoff	0,200	0,208	+ 4
Schwefelwasserstoff	0,400	0,415	+ 4
Schwefelwasserstoff	1,00	1,05	+ 5
Schwefelwasserstoff	2,00	2,06	+ 3
Schwefelwasserstoff	4,00	4,13	+ 3
Thiophenol	3,68	3,47	— 6
Thiophenol	9,20	8,60	— 6
Thiophenol	18,4	18,2	— 1
Thiophenol	27,6	25,8	— 6
Methylmercaptan	0,35	0,42	+20
Methylmercaptan	0,71	0,63	—11
Methylmercaptan	1,42	1,38	— 3
Methylmercaptan	3,10	3,16	+ 2
Methylmercaptan	6,20	5,80	— 6
Methylmercaptan	12,4	11,8	— 3
Schwefelwasserstoff und	0,200	0,18	—10
Methylmercaptan	0,71	0,79	+10
Schwefelwasserstoff und	0,94	1,00	+ 6
Methylmercaptan	6,20	6,80	+10
Schwefelwasserstoff und	1,90	1,80	— 5
Methylmercaptan	6,20	6,90	+11

Die in der Tabelle angeführten Werte sind für Schwefelwasserstoff etwas zu hoch und für Thiophenol etwas zu niedrig im Vergleich mit den aus Verdünnung und ursprünglichen Konzentrationen berechneten Werten. Führt man entsprechende Korrekturen ein, so hat man bei der Bestimmung von Sulfid und Thiophenol nur mit 2—3% Abweichung zu rechnen, wobei als untere Grenze der Bestimmung von Schwefelwasserstoff 0,02 μg in 25 ml, das ist 0,8 μg H_2S in 1 Liter, angenommen werden kann. Dabei ist zu beachten, daß die fluorimetrische Titration von Sulfid durch die Anwesenheit zahlreicher Verbindungen wie Thioharnstoff, Thiosulfat, Xanthat nicht beeinflußt wird.

Beim Methylmercaptan beträgt die mittlere Abweichung $\pm 7\%$, wenn es in Anwesenheit von Sulfid titriert wird, erhält man etwa 10% zu hohe Werte.

Bei der fluorimetrischen Titration von Cystein werden Geraden erhalten, die miteinander so stumpfe Winkel bilden, daß sich der Äquivalenzpunkt nicht mit Sicherheit feststellen läßt. Die Ursache liegt darin, daß Cystein die Fluorescenzintensität von TMF nur wenig herabsetzt.

Zusammenfassung

Es wird die Titration von Sulfiden, Methylmercaptan und Thiophenol mit Tetraquecksilberacetatfluorescein unter Messung der Fluorescenzintensität beschrieben, wobei der Äquivalenzpunkt graphisch festgestellt wird. Sulfide und Methylmercaptan können auf diese Weise nebeneinander bestimmt werden. Die kleinste Bestimmungskonzentration von Schwefelwasserstoff beträgt etwa 0,8 μg H_2S im Liter.

Literatur

[1] Wrośski, M.: diese Z. **175**, 432 (1960). — [2] Wrośski, M.: Wissenschaftl. Hefte d. Univ. Lódź II, **4**, 181 (1958).

Doz. Dr. M. Wrośski, Lodz, Nowotkistraße 18 (Polen)

Atomic Energy Establishment, Cairo

Organic Azo-Dyes in Quantitative Analysis

III. Spectrophotometric Determination of Thorium*

By

M. R. Zaki and K. Shakir

With 4 Figures in the Text

(Received November 7, 1960)

Since the thorium ion is colourless, showing no light absorption in the range 200 to 1000 nm and yields but few coloured compounds, indirect as well as direct colorimetric methods have only been recently developed. Among the indirect colorimetric methods are the use of pararsonic acid by Frimaldi and Fairchild[6] and the reduction of thorium iodate[5] and of thorium m-nitrobenzoate[15]. Rider and Mellon[12] determined thorium by its precipitation as oxalate and the subsequent oxidation of excess oxalate with potassium permanganate and measurement of the excess permanganate ion.

Using direct colorimetric methods, a limited number of organic reagents have been described. The most successful of these is 2-(2-hydroxy-3,6-disulpho-1-naphthyl azo)-benzene arsonic acid (Thorin) which was firstly proposed by Kuznecov[8] and since then has been widely adapted for the microdetermination of thorium[2,3,7,13]. Alizarin Red S has also been recommended by Murthy and Rao[10] for colorimetric determination of thorium. Moeller and Tecotzky[9] used the coloured complex formed between naphthazarin and thorium ion for the latter determination at concentrations of about 10^{-5} to 10^{-6} mole per litre. This reagent is

* Part II: Zaki, M. R., and K. Shakir: Z. analyt. Chem. **177**, 196 (1960).

not specific for thorium and it cannot be determined in admixture with the rare earth elements. Rao and Rao[11] have reported the use of nitroso-R-salt for the direct colorimetric estimation of thorium. Other methods have been recently developed for microdetermination of thorium by using 2-p-sulphophenylazo-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid[1] or 2-(4-carboxy-3-hydroxyphenyl-azo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid[4].

In view of the need of a rapid, simple method for the determination of microgram amounts of thorium an easily water-soluble azo-dye (Chrom Red Brown 5 RD)[17] provided from Bayer Company was found to form a coloured complex with thorium.

The present method has got only few interferences, a fact which facilitates its wide applicability for thorium determination.

Reagents and Solutions

1. Standard Thorium Solutions. An approximately 10^{-2} M thorium nitrate solution in 0.01 N nitric acid solution was prepared, an analar sample being used. The exact thorium concentration was then determined gravimetrically[14] and volumetrically[16]. From this stock, two thorium solutions of known concentration were prepared using 0.01 N nitric acid so that 1 ml from each contained either 100 or 10 μg thorium exactly.

2. Dye Solutions. 0.05% and 0.1% dye solutions were prepared by dissolving accurate weights of the solid dye in redistilled water. Fresh solutions were always prepared before use.

3. Buffer Solutions. Solutions of p_H 2.5, 3, 3.5, and 4, as measured by a Lange p_H-meter model VI, were prepared from mixtures of 0.2 N acetic acid and sodium acetate solutions.

4. Solutions of Cations. 10^{-2} or 10^{-3} M solutions of the following cations were prepared from their pure nitrate salts: Li, Na, K, Ni, Ca, Co, Cu^{2+}, Cd, Mg, Cr^{3+}, U^{6+}, Zr, Ce^{4+} and Fe^{3+}.

5. Solutions of Anions. 0.01 N solutions of nitric, hydrochloric and sulphuric acids were prepared.

6. Other Reagents. Pure pyridine and acetone were used to find out the effect of organic solvents on the thorium-dye coloured complex. A dilute solution of ammonium hydroxide was used to increase the p_H value of the acidified thorium nitrate solution to p_H 2.5, 3 and 3.5.

Results and Discussions

Effect of Anions on the Complex Colour Intensity

The effect of acetate, nitrate, chloride and sulphate ions on the intensity of the colour of the thorium-dye complex in the p_H range 2.5 to 4 was examined. It was found that chloride and sulphate ions decreased the colour intensity as compared with acetate and nitrate ions at a fixed p_H. Accordingly, it was necessary to free the solution in which thorium was to be determined from both sulphate and chloride ions. It was also noticed that precipitation could take place in less acid media, namely above p_H 4, specially in solutions with thorium concentration more than 50 μg thorium per 10 ml.

Choice of the Suitable Wave Length

The transmittancies of thorium solutions, each containing 50 μg thorium and 1 ml 0.05% dye solution per 10 ml, were measured at different wave lengths against their blank solutions (containing no thorium ion) in the p_H range 2.5—4 in presence of acetate ion and in the p_H range 2.5—3.5 in presence of nitrate ion. Measurements were carried out 5 min after the addition of the dye on a Zeiss spectrophotometer model PMQ II.

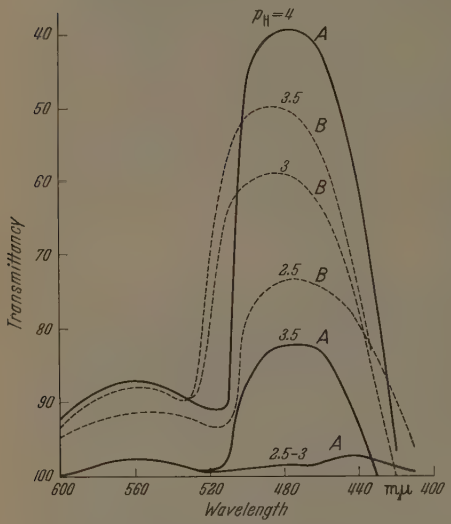

Fig. 1. Transmittancy of thorium solutions. *A* acetate medium; *B* nitrate medium

From Fig. 1 it is obvious that a) the transmittancy decreases with the increase of the p_H value of the solution and b) there are two maxima in the curves at wave lengths about 480 nm and 560 nm; the first is more pronounced and suitable for measurements.

Effect of Organic Solvents

The effect of 20% acetone as well as 20% pyridine on the colour intensity of the thorium-dye complex produced at different p_H's in presence of either acetate or nitrate ion just after the addition of the dye solution

Table 1
50 μg Thorium/10 ml; $\lambda = 485$ nm

p_H	Nitric acid-ammonium hydroxide medium			p_H	Acetic acid-sodium acetate medium		
	O.D.* org. solvent free	O.D. 20% acetone	O.D. 20% pyridine		O.D. org. solvent free	O.D. 20% acetone	O.D. 20% pyridine
2.5	0.135	0.013	0.082	2.5	0.008	0.030	0.068
3.0	0.235	0.190	0.004	3.0	0.008	0.032	0.315
3.5	0.295	0.215	0.000	3.5	0.082	0.185	0.575
				4.0	0.392	0.340	0.080

* O.D. = optical density.

was investigated. It was found that, while acetone generally tended to decrease the colour intensity whenever the transmittancy was less than about 80%, the effect of pyridine was rather irregular, when the results

were compared with those obtained with solutions free from these solvents (Table 1). While pyridine reduced the colour intensity of the thorium-dye complex in solutions containing nitrate ion, it increased it in those containing acetate ion of p_H not more than 3.5.

Table 2
50 μg Thorium/10 ml (p_H 3.5); 20% pyridine; $\lambda = 485$ nm

Time in minutes	0	5	30	75	1320
Optical Density	0.575	0.577	0.460	0.360	0.337

It was noticed that in acetate medium the colour intensity was greatly affected by time, a fact which could be probably attributed to partial complex formation between pyridine and thorium ion (Table 2).

The effect of pyridine concentration on the colour intensity of the thorium-dye complex at p_H 3.5 was investigated in presence of acetate ion just after the addition of the dye so as to eliminate the effect of time. From Fig. 2 it is obvious that the formation of the thorium-pyridine complex is rather negligable in solutions containing up to 20% pyridine and 50 μg thorium per 10 ml. As the pyridine concentration exceeds this limit, thorium-pyridine complex begins its formation and hence a decrease in the optical density is observed.

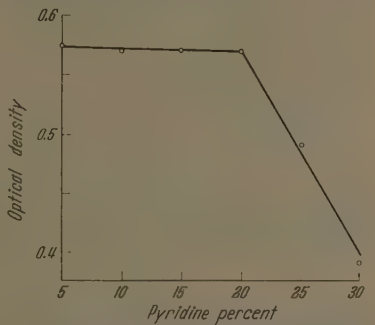

Fig. 2. Effect of pyridine concentration on the colour intensity of the thorium-dye complex

Effect of the Dye Concentration

Series of measurements were carried out, using different volumes of 0.05% freshly prepared dye solution, namely 0.5, 1, 1.5, 2 and 3 ml, per 10 ml acetic acid-sodium acetate buffered thorium aliquot at p_H 4 and containing 50 μg thorium, to find out the minimum amount of dye necessary to produce maximum optical density. Measurements were carried out 5 minutes after the addition of the dye using redistilled water as a blank solution.

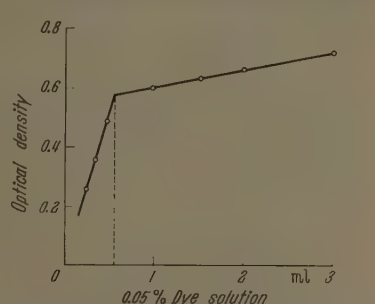

Fig. 3. Effect of the dye concentration on the colour intensity of the thorium-dye complex

From Fig. 3 it is clear that approximately 0.55 ml of 0.05% dye solution is sufficient to complex completely the 50 μg thorium and to produce maximum colour intensity.

Effect of Time

As already mentioned before, time has a considerable influence on the colour intensity of the thorium-dye complex produced in acetic acid-sodium acetate medium containing pyridine. The case differs considerably in pyridine-free solutions and the colour intensity of the thorium-dye complex remains stable through a convenient period after the addition

Table 3
50 μg Thorium/10 ml; $\lambda = 485$ nm

Time (in minutes)	5	30	75	135	1320
O.D. acetic-acetate (p_H 4)	0.395	0.400	0.385	0.380	0.270
O.D. nitric-ammonium hydroxyde (p_H 3.5)	0.300	0.295	0.298	0.300	0.242

of the dye, namely half an hour (Table 3). In nitrate medium (p_H 3.5) pyridine-free solutions, time has seemingly no effect on the optical density up to two hours after the addition of the dye solution.

Effect of Aging of the Dye Solution

The dye solution should be freshly prepared before use, otherwise it affects the intensity of the colour of the thorium-dye complex produced and no concordant results will be obtained. The effect of aging of the dye solution was studied and results tabulated in Table 4.

Table 4
50 μg Thorium/10 ml; acetic acid-sodium acetate medium (p_H 4); $\lambda = 485$ nm

Age of dye solution (in hours)	1	3	6	10	24	36
O.D. 5 min after dye addition	0.395	0.395	0.390	0.380	0.355	0.327

The Validity of Beer-Lambert Law and the Effect of Foreign Cations

In order to test the validity of the Beer-Lambert law with the present method, series of measurements were carried out using 8.5 ml thorium aliquot, containing from 10 to 100 μg thorium in acetic acid-sodium acetate or ammonium hydroxide-nitric acid medium at p_H 4 or 3.5 respectively, together with 1.5 ml of 0.05% freshly prepared dye solution. The optical densities of these solutions were measured 10 minutes after the addition of the dye solution against their blank solutions of the

same constitution but containing no thorium ion. Results are shown graphically in Fig. 4.

From the graph it is obvious that the results obtained in acetic acid-sodium acetate medium at p_H 4 obey satisfactorily the Beer-Lambert law, which is rather not the case in ammonium hydroxide-nitric acid medium.

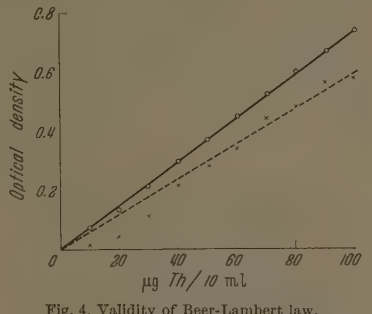

Fig. 4. Validity of Beer-Lambert law.
——— acetate medium; - - - - nitrate medium

Similar series of measurements were carried out in acetic acid-sodium acetate medium at p_H 4 and in presence of 5 to 10 folds, with respect to thorium ion, of the following cations in nitrate form: Li, Na, K, Ni, Co, Cu^{2+}, Cd, Ca, Mg, Cr^{3+}, U^{6+}, Zr, Ce^{4+} and Fe^{3+}. It was found that of all these cations only U^{6+}, Zr, Ce^{4+} and Fe^{3+} interfered with thorium determination at such high concentrations. When the concentration was equal to that of thorium, U^{6+} and Ce^{4+} showed no interference. The other two cations, Fe^{3+} and Zr, had great effect on the optical density when present as traces.

Procedure

The solution containing thorium in nitrate form and slightly acidified with nitric acid (p_H 2) was freed from sulphate, chloride, ferric and zirconium ions. Uranium and ceric ions were allowable as traces.

1 ml of this solution containing from 10 to 100 μg thorium was pipetted out in a clean, dry, 10 ml stoppered measuring flask. 5 ml of acetic acid-sodium acetate buffer solution of p_H 4 and 1.5 ml of 0.05% freshly prepared dye solution were added and then the mixture completed up to the mark with redistilled water. The content of the measuring flask was well mixed before measurement. Measurements were carried out in 1 cm quartz cell by means of a Zeiss spectrophotometer model PMQII using tungsten lamp and at a wave length 485 nm, within half an hour after the addition of the dye. The optical density of the solution was measured against a blank solution containing 1 ml of 0.01 N nitric acid, 5 ml of acetic acid-sodium acetate buffer solution of p_H 4 and 1.5 ml of 0.05% freshly prepared dye solution in 10 ml aqueous solution. The concentration of thorium could be easily read out from the standard curve.

Summary

Chrom Red Brown 5 RD has been found as a sensitive reagent for the spectrophotometric determination of thorium. Concentrations as low as 1 μg thorium/1 ml can be easily determined at wave length 485 nm. Sulphate, chloride, ferric and zirconium ions badly interfere, while Li, Na, K, Ni, Co, Cu^{2+}, Cd, Ca, Mg and Cr^{3+} do not. U^{6+} and Ce^{4+} are permissible as traces.

References

[1] Banerjee, G.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 56 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **157**, 366 (1957). — [2] Banks, C. V., and C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 416 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 227 (1955). — [3] Banks, C. V., D. W. Kingman and C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 992 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 228 (1955). — [4] Datta, S. K.: Analyt. Chemistry **30**, 1653 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **169**, 133 (1959). — [5] Fahey, J. J., and M. D. Foster: U.S. Atomic Energy Comm., Report A-2509, October 1945. — [6] Frimaldi, F. S., and J. G. Fairchild: U.S. Atomic Energy Comm., Report A-2507, June 1945. — [7] Ingles, J. C.: Canad. Chem. Process Inds. **35**, 397 (1951). — [8] Kuznecov, V. I.: Ž. obšč. Chim. **14**, 914 (1944). — [9] Moeller, T., and M. Tecotzky: Analyt. Chemistry **27**, 1056 (1955). — [10] Murthy, T. K. S., and Bh. S. V. Raghava Rao: Current Sci. **18**, 248 (1949). — [11] Rao, K. V. S., and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Sci. Ind. Res. **14B**, 278 (1955). — [12] Rider, B. F., and M. G. Mellon: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 370 (1948); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 125 (1951). — [13] Smith, M. E.: U.S. Atomic Energy Comm., LA-1897 (1955). — [14] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis. 2nd Edit., Longmans, Green and Co. (1953). — [15] Williams, A. F.: U.S. Atomic Energy Comm., Report BR-369, January 1944. — [16] Zaki, M. R., and K. Shakir: Z. analyt. Chem. **174**, 274 (1960). — [17] Zaki, M. R., and K. Shakir: Z. analyt. Chem. **177**, 196 (1960).

Dr. M. R. Zaki, Atomic Energy Establishment, Nuclear Chemistry Department, Dokki-Cairo (Egypt, UAR)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Bei der flammenphotometrischen Natriumbestimmung mit einem E. E. L.-Filterflammenphotometer treten in Gegenwart von Calcium Störungen auf, die entweder durch eine nachträgliche Korrektur der gemessenen Intensitätswerte eliminiert oder bekanntermaßen durch die Zugabe von Aluminium- und Phosphationen, und die damit verbundene starke Unterdrückung der Calciumstrahlung, reduziert werden können. C. H. Williams[1] beschreibt eine flammenphotometrische *Natriumbestimmung in Ammoniumchlorid-Bodenauszügen*, bei der die letzte Möglichkeit angewandt wird. Der Verf. zeigt, daß durch die Zugabe von 800 ppm Aluminium als Aluminiumammoniumsulfat und 800 ppm Phosphor als Phosphorsäure die Störungen durch Calcium bis zu Gehalten von 250 ppm beseitigt werden und damit Natriumkonzentrationen in der Größenordnung von einigen ppm analysiert werden können.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 183—185 (1960). Div. of Plant Industry, C.S.I.R.O., Canberra (Australien). F. Rosendahl

Mit der radiometrischen Kaliumbestimmung befassen sich V. E. Bel'skij und O. K. Fomin[1]. Bei Messungen der β-Strahlung verwendet man gewöhnliche Präparate, deren Dicke die Reichweite der β-Teilchen von ^{40}K übersteigt. ($R = 0{,}4$ bis 0,6 g/cm^2). Hierbei hängt die Aktivitätsrate je Prozent K nicht von der Präparatdichte ab, und sie braucht daher bei Abwesenheit von radioaktiven Verunreinigungen nur auf die Nullrate hin korrigiert zu werden. Die Kaliummenge

ermittelt man durch Vergleich der Aktivitätsrate mit einem entsprechenden Standardpräparat unter der Vorraussetzung, daß die Aktivitätsrate je Prozent K unabhängig von der Beschaffenheit der Präparate ist. Diese Voraussetzung kann zu Analysenfehlern führen, da die Aktivitätsrate von Kalium von den anwesenden Anionen, die eine von Fall zu Fall verschiedene Selbstabsorption verursachen, beeinflußt wird, was mit der Elektronenkonzentration im Präparat zusammenhängt, da die β-Teilchen von ^{40}K hauptsächlich an Elektronen absorbiert werden ($E_{max} = 1{,}35$ MeV). Da die Aktivitätsrate von ^{40}K demnach vom Verhältnis der Protonenmasse zur Gesamtmasse $(Z/A)_{eff}$ abhängt, sind die Imp./% K min nicht konstant. Der Einfluß ist aber nicht sehr groß und Korrekturen müssen daher nur für stark abweichende Z/A-Verhältnisse angebracht werden:

$$K_2 = K_1 + 54 \cdot \left[\left(\frac{Z}{A}\right)_{1\,\mathrm{eff}} - \left(\frac{Z}{A}\right)_{2\,\mathrm{eff}}\right].$$

K_1 und K_2 sind die Imp./% K min vom Standard- bzw. Analysenpräparat. Sind Standard und Probe gleichartig beschaffen, erübrigt sich eine Korrektur.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 707—709 (1960) [Russisch]. Staatsinst. d. Stickstoffindustrie, Filiale Lisičan. O. Gautsch

Edelmetalle lassen sich nach B. Miller und D. N. Hume[1] besser *coulometrisch mit Thioäthylenglykol* (TÄG) statt mit Thioglykolsäure[2] titrieren, wenn TÄG als Quecksilber(II)-Komplex verwendet wird, dessen Wasserlöslichkeit ausreicht, um Sulfhydryl elektrolytisch zu erzeugen. Vor allem sind dann auch *Ag*, *Pd* und *Pt* bestimmbar. — Bei Versuchen nach der bereits mitgeteilten Vorschrift[2] werden bei *Gold-*, *Silber-* und *Palladiumbestimmungen*, auch beim Hexacyanoferrat(III) schnelle Einstellungen der Gleichgewichtspotentiale festgestellt. *Platin(II)* und *Cu* werden besser nach Entwickeln eines Sulfhydrylüberschusses durch Rücktitration analysiert. Mehrfache Analysen in ein und derselben Lösung sind dann nicht ratsam. Die Potentialsprünge bei der potentiometrischen Äquivalenzpunktsbestimmung liegen für p_H 4,6 bei 200 mV, für p_H 9 bei 350 mV. 200 μg bis 2 mg Gold lassen sich auf $\pm$ 0,5% genau bestimmen, ebenso genau gelingt die Analyse von *Quecksilber* und *Silber*, auch die von *Palladium*, wenn im letzten Fall blind vortitriert wird. *Platin* wird am besten bei einem p_H-Wert 6 mit Sulfhydrylüberschuß titriert. Bei Pt^{II} liegt der Fehler bei $+1\%$, bei Pt^{IV} stets bei -2 bis -5%. Rhodium zeigt keinen Potentialsprung, Pd ist also ohne weiteres neben Rh titrierbar. Die Cu-Bestimmung muß in Stickstoffatmosphäre erfolgen (Fehler $\pm$ 0,5 bis $\pm 1\%$). Zn, Pb und Cd beeinflussen die Titrationen nicht. Auch die Hexacyanoferrat-Titration wird eingehend behandelt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 764—767 (1960). Dep. Chem. Lab. Nuclear Sci., Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA). — [2] Miller, B., u. D. N. Hume: Analyt. Chemistry **32**, 524 (1960); vgl. diese Z. **179**, 365 (1961). K. Cruse

Eine gravimetrische Bestimmung von Quecksilber mit Tetraphenylbornatrium beschreibt A. Heyrovský[1]. Die Fällung erfolgt in zwei Schritten. Anfangs bildet sich ein Phenylquecksilber(II)-Salz, das bei weiterer Zugabe von Reagens quantitativ in Diphenylquecksilber nach der Bruttogleichung $2\,Hg(NO_3)_2 + Na[B(C_6H_5)_4] + 3\,H_2O = 2\,C_6H_5HgC_6H_5 + H_3BO_3 + NaNO_3 + 3\,HNO_3$ übergeht. — *Arbeitsweise.* Die Lösung mit 5—100 mg Hg^{2+}-Ionen ($\leq$ 1 mg Hg/ml) wird mit einigen Millilitern gesätt. Natriumacetatlösung abgepuffert und dann tropfenweise unter Rühren mit einem Überschuß frischer, 2%iger Reagenslösung versetzt. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel mittlerer Porenweite, wäscht mit gesätt. wäßr.

Lösung von Diphenylquecksilber, trocknet im Exsiccator und wägt. 1 mg Diphenylquecksilber = 0,5654 mg Hg. — Die Ergebnisse sind bei Fällung im p_H-Bereich 6,5—9,0 gut, der relative Fehler liegt unter 1%. Beim Arbeiten in saurer Lösung fallen die Werte zu hoch aus. Trocknen des Niederschlages bei 60—110° C bringt etwas zu niedrige Resultate. Im Exsiccator mit Silicagelfüllung und unter vermindertem Druck wird konstantes Gewicht bei Zimmertemperatur nach 4 bis 6 Std erreicht. Silber, Thallium, Kalium, Rubidium, Caesium und Ammonium sowie Chlorid, Bromid, Jodid und Thiocyanat stören durch die Bildung ebenfalls unlöslicher Niederschläge. Hg^+-Ionen müssen abwesend sein (sie werden zum Metall reduziert). Weitere Störungen durch die Bildung von Metallhydroxyden oder basischen Salzen lassen sich durch Zugabe von Chelatbildnern wie ÄDTA vermeiden.

[1] Analyst **85**, 432—434 (1960). Lab. II. Med. Klinik, Karlsuniv. Prag (ČSR). E. Bankmann

Verwendung von Azofarbstoffen für die polarographische Bestimmung von Lanthaniden. T. M. Florence und L. E. Smythe[1] haben das *polarographische Verhalten einiger 2,2′-Dihydroxyazofarbstoffe in Gegenwart von Lanthaniden* untersucht und dabei gefunden, daß die Lanthaniden in alkalischer Lösung mit *Eriochromviolett B* (5-Sulfo-2-hydroxy-benzolazo-2-naphthol), *Eriochromschwarz PV* (5-Sulfo-2-hydroxy-benzolazo-1,5-dihydroxynaphthalin) und *Mordant-Blau 31* (5-Sulfo-2-hydroxy-benzolazo-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) farbige Chelate bilden. In Ammoniak, Diäthanolamin und Piperidinpuffern bewirken die Lanthanide eine Verminderung der Farbintensität, und es zeigt sich neben der Reduktionsstufe des Farbstoffs eine 2. Welle bei einem negativeren Potential; die Stufenhöhe der 2. Welle ist der Lanthanid-Konzentration proportional. Die Lanthanide bilden mit Eriochromviolett B Komplexe im Verhältnis 1:2 mit Stabilitätskonstanten von 10^9 (für Neodym) bis 10^{12} (für Ytterbium) bei p_H 9. In einem Ammoniakpuffer (p_H 9) wächst der Unterschied in den Halbwellenpotentialen des freien Farbstoffs und des Komplexes mit steigendem Lanthanidenatomgewicht, z. B. für Lanthan 45 mV, für Lutetium 234 mV; dadurch ist eine Unterscheidung der einzelnen Lanthaniden im Gemisch möglich. In Piperidinpuffer (p_H 11) ähneln sich die Halbwellenpotentiale aller Komplexe sehr (~180 mV). Man verwendet für diese Untersuchungen eine Quecksilber-Tropfelektrode.

[1] Nature (London) **187**, 771—772 (1960). Lucas Heights, New South Wales, Australian Atomic Energy Comm. (Australien). Liselott Johannsen

Die Ceriterden Lanthan, Praseodym und Neodym in Mischungen dieser drei Elemente bestimmen C. Legrand, J. Loriers, C. Bourriannes und J. Poulain[1] mit Hilfe der Röntgenfluorescenzspektroskopie. Zunächst diskutieren die Verff. die Vorteile der Methode für Lösungen im Vergleich zur Festkörperanalyse; ein Nachteil der Lösungsanalyse ist die Berücksichtigung der Untergrundes. Bei dem Auflösungsvermögen des benutzten Gerätes ergibt sich für das Dreikomponentensystem Lanthan, Praseodym und Neodym keine direkte Beeinflussung der $L\alpha_1\alpha_2$-Linie für Lanthan, der $L\beta_1\beta_2$-Linie für Praseodym und der $L\alpha_1\alpha_2$-Linie für Neodym. Für die Eichreihen werden Mischungen aus diesen drei Komponenten verschiedener Zusammensetzung hergestellt. Sie verlaufen linear. Eine kleine Abweichung für Lanthan wird auf die Beeinflussung des Untergrundes durch die $L\beta$-Linie des Wolframs zurückgeführt. Das Verfahren findet bereits praktische Anwendung zur *Überwachung der Trennung von Ceriterden mit Ionenaustauschern.*

[1] C. R. Acad. Sci. **250**, 4364—4366 (1960). Lab. des Terres rares du C.N.R.S., Lab. des Rayons X du C.N.R.S., Paris (Frankreich). H. Specker

Thorium. *Die photometrische Bestimmung von kleinen Thoriummengen mit Arsenazo* beschreiben V. I. Kuznecov und I. V. Nikol'skaja[1]. Der blauviolette Komplex, den Thorium mit Arsenazo bildet (Absorptionsmaximum bei 580 nm), enthält Th und Arsenazo im Molverhältnis 1:1. Die Farbe entwickelt sich optimal im p_H-Intervall 1,8—2,0. Da viele andere Metalle (U, Pu, Ti, Zr, Fe^{III}, Al usw.) mit Arsenazo ebenfalls Violettfärbung geben und auch verschiedene Anionen stören, wird das Thorium zunächst von den Störstoffen getrennt durch Mitfällung als Oxalat mit Oxalaten der Seltenen Erden. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ % Th in 0,5—1,0 g Probe. — *Ausführung.* Man versetzt 2 g feingepulverte Probe (1—10 μg Th enthaltend) mit 1,5 ml einer Lösung der Nitrate von Seltenen Erden (10 mg R_2O_3/ml) und je 10 ml Flußsäure und Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Das Eindampfen wird noch dreimal nach jedesmaligem Zusatz von 10 ml Salpetersäure wiederholt. Man nimmt dann mit 3,7 ml 6,0 m Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser auf 75 ml und versetzt in der Siedehitze mit 20 ml 10%iger Oxalsäurelösung in kleinen Anteilen. Nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbad gibt man noch 0,5 ml der Nitratlösung der Seltenen Erden zu und läßt weitere 2 Std stehen. Hierauf wird filtriert und 3—4mal mit je 20 ml Waschflüssigkeit (25 g Oxalsäure + 30 ml konz. Salzsäure im Liter) durch Dekantieren gewaschen. Der Niederschlag wird anschließend in 3,7 ml 6,0 m Salzsäure heiß gelöst, die Lösung wird auf 75 ml verdünnt und die Oxalatfällung (ohne weiteren Zusatz Seltener Erden) wiederholt. (In Abwesenheit von Zr und Ti in der Probe ist die zweite Oxalatfällung nicht notwendig.) Man löst den Niederschlag dann im Quarzbecher in einem Gemisch von je 10 ml Salz-, Salpeter- und Perchlorsäure, erhitzt 15 min unter Entweichen von Perchlorsäuredämpfen, engt dann auf 1—2 ml (aber nicht zur Trockne) ein, spült nach dem Erkalten mit Wasser in einen 25 ml-Kolben und setzt 1—2 mg Ascorbinsäure zu. Durch Zugabe von Ammoniak und Salzsäure wird nun auf $p_H \sim 2$ gebracht, mit 1,25 ml Puffer p_H 1,9 (9,45 g Monochloressigsäure in 0,1 m Natronlauge zu 100 ml gelöst) versetzt, und eine der Thoriummenge angepaßte Menge 0,015%ige wäßrige Arsenazolösung (0,80, 1,40 oder 4,00 ml) zugefügt. (Die notwendige Menge wird durch Abschätzung der Farbintensität festgestellt.) Man ergänzt dann mit Wasser zur Marke, mißt bei 580 nm und wertet an Hand von Eichkurven aus. 1—175 μg Th können auf diese Art erfaßt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 299—305 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. O. Gautsch

Thorium läßt sich nach B. D. Jain und S. P. Singhal[1] aus 1 n Salzsäure mit *2,5-Dihydroxy-p-benzochinon* quantitativ ausfällen. Größere Mengen Cer(III), Cer(IV), Lanthan und Uran stören nicht; sie sind erst bei höheren p_H-Werten (z. B. 3,0) fällbar. — *Ausführung.* 150 ml 1 n salzsaure Probelösung mit etwa 50 mg Thorium werden mit 0,4 g Reagens versetzt und 1—2 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird der kristalline, violette Niederschlag abfiltriert, mit 200 ml 0,2%iger Reagenslösung in 1 n Salzsäure gewaschen, bei 900° C geglüht und als Oxid ausgewogen. Die mitgeteilten Ergebnisse sind ausgezeichnet. Auf genau dieselbe Weise läßt sich Zirkonium neben größeren Mengen Titan bestimmen. Eisen(III) stört hierbei.

[1] Talanta (London) **4**, 178—181 (1960). Dept. Chemistry, Univ. Delhi (Indien). E. Bankmann

Zur Trennung des Urans von den wichtigsten Spaltprodukten *(Cer, Zirkonium, Caesium, Silber, Cadmium und Vanadium)* verwenden S. M. Khopkar und A. K. De[1] die Bindung des Sulfatkomplexes von Uran(VI) an einem Anionenaustauscher. Mit Hilfe des Carbonatkomplexes kann das Uran von Phosphat und Molybdat getrennt werden. Der Anionenaustauscher Dowex 21K (50—100 mesh) wird in

der früher[2] beschriebenen Säule verwendet und in üblicher Weise in Sulfat- bzw. Carbonatform gebracht. — *Vorschrift für das Sulfatverfahren.* Die Lösung wird mit Schwefelsäure abgeraucht, dann mit Wasser verdünnt und auf p_H 1—1,5 eingestellt. Man läßt sie mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min durch den Austauscher laufen, den man mit je 50 ml 0,05 m Schwefelsäure und Wasser wäscht. Das Uran wird mit 200 ml 0,5 m Perchlorsäure eluiert und als Oxinat bestimmt. — *Vorschrift für das Carbonatverfahren.* Die Probelösung wird mit festem Natriumcarbonat (I) vorsichtig neutralisiert, auf 50 ml verdünnt und mit 5 g I versetzt. Wenn nötig, kocht man sie auf, läßt sie erkalten und durch den Austauscher laufen (wie oben). Das Harz wird mit 30 ml 10%iger I-Lösung gewaschen (2 ml/min). Dann werden Phosphat oder Molybdat mit 200 ml 10%iger I-Lösung eluiert, und danach wird das Uran durch 200 ml 5%iger Natriumchloridlösung (2 ml/min) abgelöst. — Nach beiden Verfahren werden gute Uranwerte erhalten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 147—151 (1960). Dept. Chemistry, Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Khopkar, S. M., u. A. K. De: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 153 (1960); vgl. diese Z. **177**, 282 (1960). R. Klement

Diantipyrylpropylmethan als Reagens zur gravimetrischen Bestimmung von Thallium. Nach Mitteilung von A. I. Busev und V. G. Tipcova[1] fällt das Reagens (dessen Synthese beschrieben wird) dreiwertiges Thallium aus chlorid- bzw. bromidhaltigen Lösungen praktisch quantitativ in Form der Verbindungen $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HTlCl_4$ (gelb, Löslichkeit bei 20° C $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ Mole/l) bzw. $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HTlBr_4$ (grünlichgelb, Löslichkeit $6{,}7 \cdot 10^{-6}$ Mole/l). Die Lösungskonzentrationen an Chlorion (0,1—6,0 n) und Salzsäure (1,0—6,0 n) bzw. Bromion (0,1—1 m) und Schwefelsäure (0,1—5,0 n) haben innerhalb der angegebenen Bereiche keinen Einfluß auf die Analysenergebnisse. Von Fremdmetallen stören nicht Zn, Cu, Cd, Bi, In, Al, Mg, Fe^{III}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, dagegen stören Ga, Sn^{IV}, Hg^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$, ClO_4^- und MoO_4^{2-}. — Als Anwendungsbeispiel wird die *Thalliumbestimmung in metallischem Cadmium* beschrieben: Man löst 4—5 g Probe in 10 ml konz. Salzsäure, gibt 1—2 ml konz. Salpetersäure zu, um Thallium in die dreiwertige Form überzuführen, verdünnt und fällt mit einigen Millilitern der 1%igen Lösung des Reagenses in Essigsäure (1:1). Der abfiltrierte Niederschlag wird zuerst mit 0,05%iger Reagenslösung gewaschen, die 3 m salzsauer ist, dann mit 1 m Salzsäure. Schließlich wird bei 110—120° C getrocknet und gewogen. Die Resultate sind für Tl-Mengen von etwa 7—15 mg auf etwa 1—2% genau.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 291—294 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ. Moskau. O. Gautsch

Die colorimetrische Bestimmung von Silicium und Phosphor nebeneinander führt J. Paul[1] durch Ausschütteln des gebildeten Molybdänblaus mit Äther durch, in welchem sich nur das Phosphormolybdänblau löst. Die Fehler liegen bei etwa 3%. — *Ausführung.* 2 ml der Probelösung mit 20—50 µg Silicat und 50—400 µg Phosphat schüttelt man 1 min mit 2 ml 1 n Salzsäure und 1 ml 72%iger Perchlorsäure, gibt 4 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung hinzu, schüttelt 3 min und reduziert mit 0,5 ml einer wöchentlich frisch zu bereitenden Lösung von 0,20 g *1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure*, 2,4 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ und 12 g Natriummetabisulfit in 100 ml. Nach 10 min, wenn sich die Farbe entwickelt hat, schüttelt man 30 sec mit 20 ml Diäthyläther und ermittelt in der wäßrigen Phase die Konzentration an Silicat durch Messung der Lichtabsorption bei 690 nm gegen eine ebenso behandelte Blindlösung der Reagentien. In der organischen Schicht wird bei 660 nm die Konzentration an Phosphat gegen Äther bestimmt.

[1] Anal. chim Acta (Amsterdam) **23**, 178—182 (1960). Dep. Med. Biochem. Pharmacol., Univ. Birmingham (Großbritannien). G. Denk

Zur Bestimmung von Titan neben Aluminium verwenden L. Giuffrè und F. M. Capizzi[1] die potentiometrische Titration des Titan-ÄDTA-Komplexes in Wasserstoffperoxydlösung bei 0° C und in saurer Lösung mit Eisen(III)-alaun, d. h. unter Bedingungen, bei denen der entsprechende Aluminiumkomplex unbeständig ist. — *Vorschrift.* Die Probe wird gelöst und in Sulfat übergeführt und in 3%iger Wasserstoffperoxydlösung aufgenommen. Ein aliquoter Teil wird im Titriergefäß auf einen p_H-Wert zwischen 1,8 und 1,9 (Schwefelsäure) eingestellt, man fügt 0,1 m ÄDTA-Lösung (Dinatriumsalz) im Überschuß zu und titriert an der Platinelektrode mit 0,01 Eisenalaunlösung (aus 0,1 m Lösung in Schwefelsäure vom p_H-Wert 2 hergestellt), wobei nach jeder Zugabe der p_H-Wert der Lösung mittels Glaselektrode kontrolliert, mit 10%iger Natriumacetatlösung nachreguliert und die Einstellung des Gleichgewichtspotentials abgewartet wird. In gleicher Weise kann auch mit 2%iger Salicylsäurelösung in 10%iger Natriumacetatlösung als Indicator titriert werden. Die Einhaltung des p_H-Werts über die ganze Titration ist unbedingt erforderlich. Die Analysen sind auch bei einem bis zu 14fachem Aluminiumgehalt gegenüber 0,26 bis $0{,}52 \cdot 10^{-3}$ Mol Titan von durchaus zufriedenstellender Genauigkeit: Der Fehler liegt auch im ungünstigsten Fall unter 1%.

[1] Ann. Chimica **50**, 405—412 (1960). Polytechnikum, Mailand (Italien).
K. Cruse

Polarographische Simultanbestimmung von Titan und Vanadium. S. Musha und H. Takao[1] haben mitgeteilt, daß sich Titan und Vanadium nebeneinander polarographisch bestimmen lassen, wenn in einer Grundlösung polarographiert wird, die 0,1 m ÄDTA und 0,02 m Natriumcitrat enthält. Beide Ionen liefern dann (p_H 6; m 1,74 mg/sec, t 3,6 sec) gut auswertbare Stufen bei −0,59 (Ti) und −1,3 V (V) gegen die gesätt. Kalomelelektrode, deren Höhen für 10^{-4} bis $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen der Konzentration direkt proportional sind. Al^{III}, Mn^{II}, Ca^{II}, Mg^{II}, Co^{II} und Ni^{II} liefern keine Stufen. Die Halbstufenpotentiale für Fe^{III}, Cu^{II} und Cr^{III} werden zu −0,11, −0,40 und −1,23 V festgestellt. Bei Analysen von Lösungen mit Ti-V-Mengenverhältnissen von fast 8:1 bis 1:13 liegt der Fehler für Ti zwischen +1,9 und −2,1%, für V zwischen −3,4 und +0,4%.

[1] Jap. Analyst **9**, 233—238 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Dpt. Appl. Chem., Coll. Engng. Univ. Osaka Prefecture (Japan). K. Cruse

Eine komplexometrische Zirkoniumbestimmung wird von Y. Endo und H. Takagi[1] beschrieben. Dazu wird die saure zirkoniumhaltige Lösung mit einem ausreichenden Überschuß an ÄDTA versetzt und etwa 10 ml 10%ige H_2O_2-Lösung sowie ein Magnesiumüberschuß zugefügt. Der Niederschlag wird bei einem p_H-Wert von 8,8 und bei Zimmertemperatur ausgerührt und 10—15 min stehen gelassen, filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, verglüht, mit $KHSO_4$ wieder aufgeschlossen und in 100 ml Schwefelsäure (1:10) aufgenommen. Nach der Zugabe von 10 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung und einem ÄDTA-Überschuß wird bei p_H 5—6 erhitzt und der verbleibende ÄDTA-Überschuß bei p_H 3 mit Kupferlösung gegen PAN zurücktitriert. Eisen(III) und Titan(IV) werden völlig maskiert, es stören lediglich Aluminium und die Seltenen Erden, die entfernt werden müssen. Der Sulfateinfluß bei der Rücktitration wird durch das Ammoniumacetat eliminiert.

[1] Jap. Analyst **9**, 503—507 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kawasaki Steel Corp., Fukiai Werk (Japan). E. Bankmann

Die spektralphotometrische Bestimmung von Phosphationen über das Lanthanchloranilat bietet nach Untersuchungen von K. Hayashi, T. Danzuka und K. Ueno[1] Vorteile gegenüber den üblichen Heteropolysäuremethoden. Man schickt

zunächst zur Entfernung aller Kationen die Probe durch einen Kationenaustauscher. Ein Teil der Lösung, die 0,15—5 mg Phosphat enthalten soll, gibt man in einen 50 ml-Meßkolben, fügt als Puffer (p_H 7) 5 ml 0,03 m Natriumsuccinatlösung, dann 25 ml 95%iges Äthanol und 0,1 g Lanthanchloranilat hinzu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nun wird auf einer Schüttelmaschine 10 min geschüttelt. Dabei setzt sich das Lanthanchloranilat in das Phosphat um, und eine äquivalente Menge Chloranilat wird frei. Man filtriert vom überschüssigen Lanthanchloranilat und dem gebildeten Lanthanphosphat ab, verwirft die ersten Milliliter und mißt die Extinktion des Filtrates bei 530 nm gegen eine Blindlösung. Die Farbe ist mindestens 24 Std beständig. Chlorid- und Nitrationen stören bis 400 ppm nicht. Die Störung durch Sulfat kann durch Zugabe von 800 ppm Sulfat zur Probe und zur Blindlösung kompensiert werden. Fluoride dürfen nicht vorhanden sein.

[1] Talanta (London) **4**, 244—249 (1960). Research Lab., Dojindo & Co., Ltd. Kumamoto (Japan). H. Specker

Spuren von Mono-(Ortho-)phosphat (ab $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ g P) weisen R. Antoszewski und J. S. Knypl[1] nach, indem sie einen Tropfen der gelösten, angesäuerten Substanz (Optimum: 1,25%ig an H_2SO_4) auf mit Chinolinmolybdat imprägniertes Chromatographiepapier[2] aufbringen und 1 min auf 98—100° C erhitzen. Es entsteht gelbes Chinolinphosphomolybdat, das mit UV-Licht oder nach Reduktion mit Ilford ID2-Entwickler oder Benzidin sichtbar gemacht werden kann.

[1] Analyst **85**, 527—528 (1960). — [2] Antoszewski, R., u. J. S. Knypl: diese Z. **169**, 269 (1959). W. Dewald

Zur polarographischen Simultanbestimmung von Niob und Tantal, die in wäßriger Lösung nicht möglich ist, verwendet R. Gut[1] die Analyse in einer Schmelze aus NaCl-KCl-$AlCl_3$, in der die fünfwertigen Chloride löslich und bei verschiedenen Potentialen reduzierbar sind. Gearbeitet wird an einer Platinkugelelektrode von 0,8 mm ⌀, die mit einer Frequenz von 50 Hz mit 0,3 mm Amplitude vibriert. Bezugselektrode ist eine große Platinblechelektrode. Verwendet werden zwei Schmelzen: I mit 60 Mol-% $AlCl_3$, 26 Mol-% NaCl und 14 Mol-% KCl, FP 93° C, und II mit demgegenüber mehr als 1 Mol Alkalichlorid je Mol $AlCl_3$ (NaCl und KCl als Bodenkörper), FP 156° C. In I wird bei 120° C, in II bei 200° C polarographiert. Das Verhalten der Schmelzen, Feuchtigkeitseinflüsse, der Einfluß von Schutzgas, der Elektroden, der Vibrationsfrequenz werden erörtert. Im Konzentrationsbereich 10^{-3} bis 10^{-2} Mol/l werden dem Gehalt an Nb und Ta proportionale Stufenhöhen erhalten, in I für $NbCl_5$ eine sich überlappende Doppelstufe bei $-0{,}9$ V (gesamt: $Nb^V \rightarrow Nb^{III}$), für $TaCl_5$ bei $-1{,}42$ V ($Ta^V \rightarrow Ta^{III}$) in II zwei Nb-Stufen ($Nb^V \rightarrow Nb^{IV} \rightarrow Nb^{III}$) bei $-0{,}78$ und $-1{,}28$ V und eine Ta-Stufe bei $-1{,}45$ V. Die Herstellung der Schmelzen, der wasserfreien Pentachloride und die Meßzelle, auch die Durchführung der Messung unter Argon werden sehr ausführlich beschrieben.

[1] Helv. chim. Acta **43**, 830—842 (1960). Techn. Hochschule, Zürich (Schweiz). K. Cruse

Über die Bestimmung kleinster Sauerstoffgehalte in Festkörpern durch Aktivierungsanalyse berichten H.-J. Born und N. Riehl[1]. Sauerstoff-16 bildet bei Bestrahlung mit Tritonen das kurzlebige Fluorisotop ^{18}F, einen β^+-Strahler mit einer Halbwertszeit von 112 min und einer Positronenenergie von 644 keV; die Tritonen können durch Bestrahlung von ^6Li mit thermischen Neutronen erzeugt werden. Da die Reichweite der Tritonen in Festkörpern nur etwa 30 μ beträgt, kann durch Variation der Arbeitstechnik Gesamtsauerstoff und Oberflächensauer-

stoff getrennt erfaßt werden. Die *Pulver-Mischmethode* dient zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffs. Das zu untersuchende pulverförmige Material wird in Schutzgas-Atmosphäre mit möglichst sauerstoffarmem Lithiummetallpulver innig verrieben. Nach der Reaktorbestrahlung löst man durch Behandlung mit Methanol-Wasser das Lithiummetall aus dem Gemisch heraus, wobei das aus dem Sauerstoffgehalt des Lithiums entstandene $Li^{18}F$ ebenfalls in Lösung geht. Aus dem Probematerial wird dann nach Zusatz einer bekannten Trägermenge inaktiven Fluors sowie von Glaswolle und Schwefelsäure das Fluor als Hexafluorokieselsäure mit Wasserdampf abdestilliert[2]. Die Aktivität des Destillats wird durch Messung im Bohrlochkristall bestimmt. Die Hauptschwierigkeit dieser Methode liegt darin, daß hohe Ansprüche an die Reproduzierbarkeit der Vermischung gestellt werden müssen, da sonst wegen der geringen Reichweite der Tritonen eine von Versuch zu Versuch stark schwankende Absorption in den Li-Körnchen auftritt, was einen nicht reproduzierbaren Tritonenstrom im Probematerial zur Folge hat. — *Die Schicht-Auflagemethode* ist vorteilhaft zur Bestimmung von Oberflächensauerstoff zu verwenden. Auf die Oberfläche des kompakten Probekörpers wird eine dünne Schicht ^{6}Li-Metall oder auch ^{6}LiF (optimale Schichtdicke 6 mg ^{6}LiF/cm^2) aufgelegt. Nach der Bestrahlung wird die Lithiumfolie abgezogen und die Probe zur ^{18}F-Bestimmung in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet. Bei der Bestimmung von oberflächlich adsorbiertem Sauerstoff kann man auch die im Moment der Entstehung der ^{18}F-Atome ziemlich hohe kinetische Energie dieser Kerne ausnützen (Maximalenergie 1,14 MeV, entsprechend einer Reichweite von 0,32 mg/cm^2), indem man zwischen Probe und Li-Schicht eine dünne Folie anbringt und nachher die auf dieser Folie gesammelte ^{18}F-Aktivität bestimmt, die der Sauerstoffmenge in der oberflächennahen Schicht des Prüfkörpers proportional ist. — Die untere Bestimmungsgrenze der angegebenen Methode liegt bei einer Sauerstoffkonzentration von 10^{-8} g/g; bei oberflächlich adsorbiertem O_2 dürfte die Grenze der Bestimmbarkeit bei einer monomolekularen Belegung der Oberfläche mit O_2-Molekülen liegen. Nach einigen Modifikationen wird sich die Methode auch auf die *Bestimmung kleinster Sauerstoffgehalte in Flüssigkeiten und Gasen* anwenden lassen.

[1] Angew. Chem. **72**, 559—562 (1960). Inst. f. Radiochem. u. Lab. f. techn. Physik der Techn. Hochsch. München. — [2] Born, H.-J., u. P. Wilkniss: J. appl. Radiat. Isotopes (im Druck). K. H. Neeb

Die Bestimmung von hohen Ozonkonzentrationen führt N. M. Morozov[1] durch, indem er evakuierte und gewogene Glaskolben von 200—300 ml verwendet, die mit 25—30 ml 0,5 n KJ-Lösung gefüllt sind. Das Kaliumjodid ist auf p_H 7,09 (Borsäure) oder 6,85 (Phosphate) gepuffert. Das zu analysierende Gasgemisch läßt man in den Kolben ein und wägt ihn aus, um das Gewicht der Probe feststellen zu können. Weiter wird wie üblich titriert.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 367—368 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Karpov-Inst. f. physik.-Chem., Moskau. O. Gautsch

Die potentiometrische Titration von Sulfidionen mit Silbernitrat wird von M. W. Tamele, V. C. Irvine und L. B. Ryland[1] in einem weiten Konzentrationsbereich der Ag^+- und S^2 -Ionen untersucht. Auf Grund der dabei gemachten Beobachtungen wird folgende *Arbeitsvorschrift* empfohlen: Die Natriumsulfidlösung gibt man in sauerstofffreie 0,1 n Natriumacetat- oder Kaliumnitratlösung und bringt mit dieser Lösung das Volumen schließlich auf 100 ml. Dann titriert man unter Rühren im N_2-Strom mit 0,1—0,001 n $AgNO_3$-Lösung. In der Nähe des Endpunktes erfolgt die Potentialeinstellung sehr langsam, besonders mit verdünnter

$AgNO_3$-Lösung. Der Endpunkt liegt bei + 0,05 V. Als Indicatorelektrode dient entweder ein blanker oder ein sulfidbedeckter Silberdraht, als Bezugselektrode die Kalomelelektrode.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1002—1007 (1960). Shell Develop. Co., Emeryville, Calif. (USA). G. Denk

Die potentiometrische Titration von Hydrogensulfid und Mercaptanen nebeneinander mit Silbernitrat beschreiben M. W. Tamele, L. B. Ryland und R. N. McCoy[1]. Die Bestimmung wird entweder in 1 n Natronlauge, die so viel Ammoniak enthält, daß kein Silberoxyd ausfällt, durchgeführt, oder bei wasserunlöslichen Substanzen in alkoholischer Natriumacetatlösung. Bei Mercaptanen mit höherem Molekulargewicht (etwa ab Butylmercaptan) werden die Werte ungenau. Freier Schwefel reagiert mit Mercaptanen; er wird am besten mit metallischem Quecksilber extrahiert. Br^-, J^-, CN^- und starke Reduktionsmittel stören, SO_3^{2-} und $S_2O_3^{2-}$ nur in alkoholischer Lösung. Das Verfahren wurde hauptsächlich für die Analyse von Erdöl entwickelt. — *Ausführung.* Man reinigt die Probelösung, indem man sie über eine Al_2O_3-Säule fließen läßt, und leitet dann Stickstoff hindurch, um die Luft zu verdrängen. Dann bringt man eine Probenmenge in das Titriergefäß, welche 2—10 ml 0,1 n oder 0,01 n Silbernitratlösung entspricht und gibt 100 ml 1 n Natronlauge, die 0,05 n an Ammoniak ist, hinzu. Man titriert dann unter kräftigem Rühren, mit 0,1—0,01 n $AgNO_3$-Lösung, wobei man die Bürettenspitze in die Lösung eintauchen läßt. Nach jeder Zugabe wartet man, bis das Potential konstant geworden ist. Der Endpunkt liegt bei Verwendung einer Glaselektrode bei + 200 mV. Für die Berechnung wird als Äquivalentgewicht für Sulfid 16, für Mercaptan 32 eingesetzt. — *Titration in alkoholischer Lösung.* Eine *Erdöl-* oder *Petroleumprobe* (höchstens 25 g) gibt man zu 100 ml einer Lösung von 13,6 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ in 25 ml Wasser + 975 ml wasserfreiem Äthanol. Alkoholunlösliche Proben löst man in etwa 40 ml Benzol. Dann titriert man mit einer alkoholischen 0,1 oder 0,01 n Silbernitratlösung (17 g $AgNO_3$ in 170 ml H_2O, mit Isopropylalkohol zum Liter verdünnt; gegebenenfalls auf $^1/_{10}$ verdünnt). Der Äquivalenzpunkt liegt bei + 250 mV (0,1 n Natriumacetatelektrode). — Um *Mercaptan allein* zu bestimmen, gibt man die 3fache Menge der Analysenprobe in einen Scheidetrichter, bringt, wenn nötig, das Volumen mit Isooctan auf 25 ml und schüttelt mehrere Minuten mit dem gleichen Volumen Cadmiumsulfatlösung (150 g $CdSO_4 \cdot 8/3\,H_2O$ + 10 ml 45%ige Schwefelsäure im Liter). Nach dem Absitzen trennt man die organische Schicht ab, spült mit Isooctan nach und füllt im Meßkolben zur Marke auf. Einen aliquoten Teil davon gibt man in das Titriergefäß, welches 100 ml der alkoholischen Natriumacetatlösung enthält, und titriert wie oben beschrieben. — Als Indicatorelektrode dient ein sulfidbedeckter Silberdraht, der in alkoholischer Natriumacetatlösung, die 0,5% $AgNO_3$ enthält, aufbewahrt wird. Vor jeder Titration muß die Elektrode mindestens 5 min in diese Lösung getaucht werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1007—1011 (1960). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). G. Denk

Zur maßanalytischen Bestimmung von Natriumsulfid und aliphatischen Mercaptanen nebeneinander titriert M. Wroński[1] zunächst die beiden Komponenten mit *o-Hydroxyquecksilberbenzoesäure* gegen Thiofluorescein oder Dithizon als Indicator, zerstört dann Mercaptan mit Acrylnitril und titriert das verbleibende Sulfid ebenso. Enthält die Probe auch noch Cyanid, so wird zunächst nach den Angaben von M. Wroński[2] gearbeitet und schließlich in einem 3. Teil nach Zerstörung des Mercaptans mit Acrylnitril und des Cyanids mit Formaldehyd das Sulfid allein gegen eine Lösung von Dithizon in Natronlauge als Indicator titriert. — *Arbeitsvorschrift für die Titration von Sulfid und Mercaptanen.* Man versetzt die Probelösung

mit 5 ml 1 n Ammoniak und 1 ml einer 0,02%igen Lösung von Thiofluorescein und verdünnt mit Wasser, welches etwa 0,1% Natriumsulfit enthält, auf 100 ml. Dann titriert man mit einer 0,001—0,05 n Lösung von o-Hydroxyquecksilberbenzoesäure bis zum Verschwinden der blauen Farbe. — Zu einer zweiten Probe gibt man für die *Sulfidbestimmung* ebenfalls 5 ml 1 n Ammoniak und weiterhin eine Lösung von Acrylnitril in Methanol (2 Mol/Mol Mercaptan), läßt je nach Menge und Konzentration 2—15 min stehen (2 min bei 2—40 mg Methylmercaptan in 20 ml), verdünnt auf 100 ml und titriert wie vorher. Aus der *Differenz* der beiden Bestimmungen ergibt sich der Gehalt an *Mercaptan*.

[1] Analyst **85**, 526—527 (1960). Dep. Chem. Technol. Univ. Łódź (Polen). — [2] Analyst **84**, 668 (1959); vgl. diese Z. **175**, 443 (1960). G. Denk

Eine spektralphotometrische Bestimmung von Tellur beschreibt S. Hikime[1]. Grundlage des Verfahrens ist die *Extraktion des Tellur(IV)-thioharnstoffkomplexes* mit reinem Tributylphosphat (TBP) aus wäßriger Lösung in Gegenwart von Kaliumrhodanid. Zur *Durchführung* der Bestimmung versetzt man die salzsaure Lösung (etwa 20 ml Endvolumen) mit 2 ml Kaliumrhodanidlösung (500 g/l) und 2 ml Thioharnstofflösung (80 g/l), stellt die salzsaure Lösung auf p_H 1 ein und extrahiert 2 min mit 20 ml TBP. Die organische Phase, die unter Umständen zentrifugiert werden muß, wird bei 400 nm gemessen. Die Eichkurve verläuft linear, und die Extinktion ist mehrere Stunden konstant. Wismut, Eisen(III) und Chromat dürfen nicht vorhanden sein; Kupfer und Vanadium können bis zu 10 ppm, Chrom(III), Nickel und Wolfram bis 50 ppm, Kobalt und Zink bis 500 ppm, Quecksilber, Cadmium, Mangan, Aluminium, Magnesium, Phosphat, Sulfat und Nitrat in großem Überschuß anwesend sein. Eine vorhergehende Extraktion der hauptsächlich störenden Elemente Fe, Bi, Cu und Ni als Rhodanide mit TBP führt nach den ersten Versuchen noch nicht zur störungsfreien Bestimmung von Tellur nach dem beschriebenen Verfahren.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 761—765 (1960). Dep. Chem., Fac. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo (Japan). H. Specker

Zur einfachen und schnellen Bestimmung von radioaktivem Tellur in Spaltprodukten haben Y. Uzumasa, M. Nishimura und H. Akaiwa[1] das Abtrennungsverfahren von G. Wilkinson und W. E. Grummitt[2] modifiziert. $SnCl_2$ wird an Stelle von SO_2 als Reduktionsmittel bei der Tellurfällung angewandt; durch Extraktion mit *o-Thenoyltrifluoraceton* in Benzol können die meisten störenden Spaltprodukte von Tellur getrennt werden. Die Kombination der reduktiven Tellurfällung mit der *o-Thenoyltrifluoraceton*-Extraktion stellt ein wirksames Trennverfahren für Spaltproduktgemische dar.

[1] Jap. Analyst **9**, 584—587 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Dpt. of Chemistry, Hokkaido Univ. (Japan). — [2] Wilkinson, G., u. W. E. Grummitt: Nucleonics **9**, 52 (1951). K. H. Neeb

Die photometrische Bestimmung des Fluors mit Hilfe des Thorium-Alizarinlackes in Gegenwart von Chlorid- und Sulfationen wird von A. A. Guntz und M. Arène[1] in Fortführung einer früheren Arbeit[2] eingehend überprüft. Bekanntlich ist bei dieser Bestimmungsmethode das Beersche Gesetz nicht erfüllt. Aus diesem Grunde stellen die Verff. zunächst sogenannte „Isodensische Geraden" auf (Linien gleicher Extinktion). Sie ergeben sich bei konstantem Alizaringehalt mit wechselnden Mengen Thorium und Fluor. Diese Geraden gleicher Extinktion werden in ein Nomogramm übertragen. Dieses Nomogramm erlaubt bei bekanntem Thoriumgehalt die direkte Ablesung des Fluorgehaltes, umgekehrt bei bekanntem

Fluorgehalt die Bestimmung des Thoriums. Chloridionen stören im Gegensatz zu früheren Beobachtungen nach Untersuchungen der Verff. die Bestimmung nicht. Sulfate sind von erheblichem Einfluß. Auch diese Störung läßt sich mit Hilfe eines Nomogrammes ablesen. In diesem Falle stellt man sich bei konstantem Thorium- und Alizaringehalt wieder „Isodensische Linien" auf. (Sie verlaufen hier nicht gerade und haben die Form einer Hyperbel.) Auch diese Linien bringt man wieder in ein Nomogramm. Da der Sulfatgehalt leicht bestimmt werden kann, kann wiederum der Fluorgehalt aus dem Nomogramm abgelesen werden. Die photometrische Messung wird bei 530 nm durchgeführt. Die Arbeit enthält weiterhin allgemeine Betrachtungen zur quantitativen Fluorbestimmung. Zur genauen Unterrichtung und zur Aufstellung der Nomogramme sei auf das Original verwiesen.

[1] Chim analytique **40**, 453—457 (1958). Laboratoire de Chimie appliquée, Fac. Sci., Algier. — [2] Guntz, A. A., u. M. Arène: Chim. analytique **40**, 39 (1958); vgl. diese Z. **164**, 442 (1959). H. Specker

Zur amperometrischen Fluoridbestimmung an der rotierenden Aluminiumelektrode haben I. M. Kolthoff, E. J. Meehan und C. J. Sambucetti[1] in Ergänzung zu früheren Angaben[2] als *Arbeitsvorschrift* neu angegeben: Gearbeitet wird in Acetatpufferlösung von p_H 3,6 oder 4,6, in der zunächst der Grundstrom ermittelt wird. 50 ml der fluoridhaltigen Pufferlösung werden dann mindestens 5 min mit Stickstoff behandelt, es wird die Al-Elektrode eingesetzt (600 U/min), mit der Kalomelbezugselektrode verbunden, das Potential $-0{,}75$ V angelegt und ein konstanter Strom abgewartet (bei 10^{-4} m Lösung etwa 10—15 min, bei 10^{-3} m Lösung etwa 5 min). Dann wird mit Aluminiumnitratlösung (0,0167 m) titriert, stets unter Stickstoff, wobei nach jeder Zugabe Stromkonstanz abgewartet und erneut mit Stickstoff durchperlt wird. Der um den Grundstrom korrigierte Stromabfall wird graphisch mit dem Verbrauch an Aluminiumlösung bei gleichzeitiger Korrektur des Volumzuwachses verglichen, und der Äquivalenzpunkt einfach durch Extrapolation des Stromabfalls auf $i = 0$ bestimmt, auch wenn der Stromfluß jenseits dieses Punktes noch nicht völlig abgesunken ist. Die gradlinige Extrapolation erfordert besondere Sorgfalt bei Konzentrationen über $3 \cdot 10^{-4}$, da der Stromabfall dann noch nicht linear ist. Diese Äquivalenzpunktbestimmung berücksichtigt, daß je nach Fluoridkonzentration verschieden zusammengesetzte Komplexe (F:Al = 2,2—2,8) entstehen. Mit Berücksichtigung der Stabilitätskonstanten dieser Komplexe berechnete Titrationskurven stimmen mit dem Experiment vorzüglich überein. — Empfohlen wird die Titration bei Zusatz von 50% Alkohol und KNO_3 oder $NaNO_3$ (0,5 m), da der Äquivalenzpunkt dann unabhängig von der Fluoridkonzentration bei dem Verhältnis F:Al = 5,9 ± 0,1 liegt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 351—363 (1960). School of Chemistry, Univ. Minneapolis, Minn. (USA). — [2] Kolthoff, I. M., u. C. J. Sambucetti: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 17, 233 (1959); vgl. diese Z. **174**, 367 (1960); **176**, 294 (1960). K. Cruse

Die Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{III} in phosphorsaurer Lösung untersuchen H. Kitagawa und N. Shibata[1]. Die Temperatur, bei der vollständige Oxydation stattfindet, beträgt mit $KBrO_3$ 180—280° C, mit $NaBiO_3$ 220—280° C und mit $K_2Cr_2O_7$ 270° C. Das Verfahren wird zur Bestimmung von Mangan in Ferromangan und anderen Eisenmanganlegierungen und zur Bereitung stabiler Mangan(III)-salzlösungen verwendet.

[1] Jap. Analyst **9**, 597—600 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hitachi Centr. Res. Lab. (Japan). G. Denk

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zur Bestimmung von Calcium in Wein äußert sich W. Diemair[1]. Da die amtliche Methode für die Bestimmung von Calcium in Wein sehr zeitraubend ist und viel Ausgangsmaterial erfordert, ist die flammenphotometrische Methode dafür vorgeschlagen worden. Nach den Untersuchungen des Verf. liefert diese aber keine gut reproduzierbaren Ergebnisse, selbst wenn störende Anionen wie Phosphat durch Austauscher vorher entfernt werden. Dagegen wurden bei der Bestimmung des Calciums durch Titration mit 0,01 n ÄDTA-Lösung (Murexid als Indicator) in dem mit einem Anionenaustauscher von Phosphat befreiten Wein Ergebnisse erhalten, die an Genauigkeit den nach der amtlichen Methode erhaltenen nicht nachstehen.

[1] Mitt.-Bl. Ges. Dtsch. Chem. Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **14**, 213—214 (1960). Inst. f. Lebensmittelchem., Univ. Frankfurt a. M. L. Acker

Über Bestimmungsmethoden für Alkohol und Furfurol in Spirituosen berichtet R. L. Schoeneman[1]. Für die Alkoholbestimmung wird eine Aräometermethode als offizielle Methode empfohlen. Die AOAC-Methode[2], die auf der Farbreaktion mit Anilin in salzsaurer Lösung beruht, wird überprüft. Sie liefert nur bei jeweils gleicher Alkoholkonzentration verläßliche Werte, da die Farbtiefe von der Konzentration an Alkohol abhängt. Es wird deswegen eine UV-spektrophotometrische Methode vorgezogen, die diesen Nachteil nicht besitzt und die auf der Messung der Extinktion bei 277 nm beruht. — *Arbeitsweise.* 25 ml der Probe werden in einer geeigneten Apparatur einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Man sammelt 200 ml Destillat, beseitigt etwa vorhandene Trübungen durch Zugabe eines bekannten Volumens Alkohol und mißt die Extinktion bei 277 nm. Aus einer Eichkurve, die man mit Hilfe von Standardlösungen, 0, 1, 2, 3, 4 und 5 mg Furfurol/Liter enthaltend, aufgestellt hat, entnimmt man die zugehörige Menge an Furfurol.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 657—662 (1960). Alcohol a. Tobacco Tax Div. Lab., Washington, D.C. (USA). — [2] Official Methods of Analysis. 8. Aufl. Washington, D.C. 1955, S. 141. L. Acker

Zur Bestimmung von Piperonylbutoxyd in Weizen hat W. H. Munday[1] Untersuchungen angestellt. Es wurden drei Methoden geprüft: Das Verfahren von H. A. Jones, H. J. Ackermann und M. E. Webster[2], das auf der Messung des *Farbkomplexes mit Gerbsäure* in Eisessig und Phosphorsäure beruht, die Methode von M. S. Blum[3], welche die Farbreaktion mit Gallussäure und Schwefelsäure auswertet, und das Verfahren von M. Beroza[4], bei dem durch Behandlung mit Schwefelsäure aus der Methylendioxygruppe des Piperonylbutoxids Formaldehyd abgespalten wird, das dann mit Chromotropsäure bestimmt wird. Das letztere Verfahren erwies sich als das vorteilhafteste. Die störenden Pyrethrine sowie Allethrin werden durch Behandlung mit methanolischem Alkali eliminiert. Methylierte Naphthalinderivate sollen die Absorption beeinflussen. Bei ihrer Anwesenheit ist Wasserdampfdestillation zu empfehlen. — *Arbeitsvorschrift.* 50 g Substanz werden in einem 500 ml-Kolben mit 100 ml Chloroform versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 30 min stehen gelassen. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wird die Behandlung noch zweimal mit 50 ml des Lösungsmittels wiederholt. 25 ml des Extraktes werden im Luftstrom zur Trockne verdampft. Nach Zugabe von 5 ml methanolischer Kalilauge wärmt man gerade so weit an, daß das Wachs schmilzt. Man läßt 30 min unter gelegentlichem (alle 10 min) Umrühren stehen. Nach Überführen in einen Scheidetrichter spült man das Gefäß mit zweimal

5 ml Wasser nach und gibt das Waschwasser ebenfalls in den Scheidetrichter. Nun schüttelt man mit 15 ml Hexan 1 min kräftig und verwirft nach Trennung der Schichten die wäßrige Phase. Die Hexanschicht überführt man quantitativ in ein Reagensglas oder Zentrifugenglas und verdampft im Luftstrom unter Anwendung von Wärme zur Trockne, doch sollen die letzten 1—2 ml mit Luft allein abgetrieben werden. Zum Rückstand pipettiert man 1 ml des Chromtoropsäurereagenses (100 mg Natrium-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonat/ml Wasser. Täglich frisch bereiten, filtrieren und im Dunkeln aufbewahren) und 5 ml Schwefelsäure (5:3). Man rührt gut um und erwärmt im Wasserbad unter zuerst lockerem, dann dichtem Verschluß des Glases. Nach 45 min kühlt man das Glas auf Raumtemperatur ab, pipettiert 5 ml Wasser hinzu, mischt durch und mißt die Absorption bei 575 nm gegen den Reagentienblindwert. Für die Aufstellung der Eichkurve stellt man sich eine Standardlösung her, die 20 μg Piperonylbutoxid/ml enthält, von der man 1, 2, 3, 4 und 5 ml in der oben beschriebenen Weise behandelt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 707—709 (1960). Food a. Drug Admin., Dep. Health, Education, Welfare, Minneapolis, Minn. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 771 (1952); vgl. diese Z. **140**, 159/160 (1953). — [3] J. Agric. Food Chem. **3**, 122 (1955). — [4] J. Agric. Food Chem. **4**, 55 (1956). — Analyt. Chemistry **26**, 1970 (1954); vgl. diese Z. **150**, 311 (1956). L. Acker

Über die gleichzeitige Bestimmung geringer Gehalte von ^{131}J, ^{137}Cs und ^{140}Ba/^{140}La in Milch durch Multikanal-γ-Spektroskopie berichten G. R. Hagee, G. J. Karches und A. S. Goldin[1]. Die 3,5 l betragende Probe wird in einem speziell geformten Aluminiumbecher auf den NaJ(Tl)-Kristall aufgesetzt; die Messung erfolgt mit einem Multikanalspektrometer, das so eingestellt ist, daß der Energiebereich zwischen 0 und 1,9 MeV durch 95 Kanäle von je 20 keV überdeckt wird. — Gegenseitige Störungen der Nuklide im γ-Spektrum entstehen dadurch, daß das Compton-Kontinuum des einen Nuklids mit dem Photopeak eines anderen Nuklids koinzidiert. Zur Eliminierung dieser Störungen werden in gesonderten Versuchen mit den reinen Nukliden die Intensitätsverhältnisse zwischen dem Photopeak des betreffenden Nuklids und der Stelle des γ-Spektrums, an der ein interessierender Photopeak eines anderen Nuklids liegt, festgelegt. So hat z. B. ein reines ^{137}Cs-Präparat an der Stelle des ^{137}Cs-Photopeaks (0,60—0,72 MeV) eine Zählrate von 100 Imp./min, an der Stelle des ^{131}J-Photopeaks (0,32—0,40 MeV) eine solche von 32 Imp./min; die zur Berechnung benötigte Verhältniszahl beträgt also 0,32. Die Bruttoaktivität G_J an der Stelle des ^{131}J-Photopeaks läßt sich demnach ausdrücken als $G_J = J + Cs_J \cdot Cs + La_J \cdot La + K_J \cdot K + B_J$, wobei J die ^{131}J-Aktivität, Cs_J die Verhältniszahl für die ^{137}Cs-Aktivität an der Stelle des ^{131}J-Photopeaks und Cs die ^{137}Cs-Aktivität an der Stelle des ^{137}Cs-Photopeaks bedeuten; gleiches gilt für die ^{140}Ba/^{140}La- und ^{40}K-Aktivitäten. B_J stellt den vom Nulleffekt herrührenden Untergrund dar. Zur Berechnung der ^{131}J-Menge aus der Intensität des Photopeaks wird die Gleichung nach J aufgelöst; analoge Gleichungen lassen sich für die Berechnung der ^{137}Cs- und ^{140}Ba/^{140}La-Aktivitäten aufstellen. Bei Routinebestimmungen werden die Rechnungen zweckmäßig mit einem Computer durchgeführt. — Die beschriebene Methode läßt sich allgemein zur Auswertung der γ-Spektren von Nuklidgemischen anwenden, vorausgesetzt, daß die qualitative Zusammensetzung der Gemische bekannt ist. — Die untere Bestimmungsgrenze für ^{131}J, ^{137}Cs und ^{140}Ba/^{140}La liegt bei 10 $\mu\mu$C/l; die Genauigkeit beträgt bei Gehalten > 50—100 $\mu\mu$C/l etwa ± 5—10%.

[1] Talanta (London) **41**, 36—43 (1960). Radiol. Health Res. Act., Div. Radiol. Health, Publ. Health Service, U.S. Dep. Health, Educat., Welfare, Cincinnati, Ohio (USA). K. H. Neeb

Über Isolierung, Charakterisierung und quantitative Bestimmung der chemischen Bestandteile des Guava-Pektins berichten J. S. Pruthi, K. K. Mookerji und G. Lal[1]. Das Pektin enthält 72,03% d-Galakturonsäure, 12,05% d-Galaktose und 4,40% l-Arabinose. — *Arbeitsweise. Zum qualitativen Nachweis* hydrolysiert man zunächst 1 g des gereinigten Pektins durch 10stündiges Kochen mit 100 ml 2%iger Schwefelsäure. Man neutralisiert mit Bariumhydroxid und trägt aliquote Teile der Lösung auf Whatman Papier Nr. 1 auf. Man chromatographiert absteigend mit Aceton-n-Butanol-Wasser (7:2:1) und entwickelt mit Benzidin-Trichloressigsäure[2]. *Zur quantitativen Bestimmung* hydrolysiert man 1 g Substanz enzymatisch („Pectinol" der Fa. Röhm & Haas) bei p_H 4, 37° C, 48 Std. Man chromatographiert 10 0,1 ml-Proben wie oben beschrieben, färbt eine Probe an und schneidet die so lokalisierten Flecke der anderen Proben aus. Man eluiert mit Wasser und bestimmt die Substanzen in aliquoten Teilen nach der Cyanoferrat(III)-methode[3].

[1] Sci. and Cult. **26**, 34—35 (1960). Central Food Technol. Res. Inst., Mysore (Indien). — [2] Feigl, F.: Spot Tests, Elsevier Publ. Co., London, Bd. 2, 1954. — [3] Hanes, C. S.: Biochemic. J. **23**, 99 (1929). Ursula Baumann

Die Abtrennung und den Nachweis flüchtiger Substanzen, besonders in Nahrungsmitteln, führen J. H. Dhont und C. Weurman[1] durch Adsorption und Desorption an Aktivkohle aus. Durch die flüssige Probe wird Luft geleitet, die anschließend durch ein Rohr mit 0,5 g Aktivkohle (Norit ACS) geführt wird. Aus der Gewichtszunahme ergibt sich die aufgenommene Substanzmenge. Die Kohle wird dann in eine Kolonne gegeben, die bereits zu $^2/_3$ mit etwa 2 g Kohle gefüllt ist. Zur Desorption wird Stickstoff hindurchgeleitet und die Kolonne von außen mit Wasserdampf von 100° C erhitzt, der in einem Glasmantel vorbeigeführt wird. Die entweichenden Gase werden zuerst durch Dioxan und dann durch ein Katharometer geleitet, in dessen Leitfähigkeitszelle sich ein Platindraht befindet, der Bestandteil einer Wheatstoneschen Brücke ist und mit einer 6 V-Batterie erhitzt wird. Die Stromanzeige erfolgt durch ein empfindliches Galvanometer. Nach dem Katharometer gehen die Gase durch eine mit Trockeneis-Aceton gekühlte Falle. Wenn nach etwa 40 min die Desorption beendet ist, wird die Flüssigkeit in der Kühlfalle mit 0,1 ml Dioxan gemischt und ihr Volumen bestimmt. 5 µl davon werden bei 70° C gaschromatographisch in einer 3 m langen Säule mit Carbowax 1540 als stationärer Phase analysiert. Aus dem Verhältnis des Ausschlags für Dioxan und der zu bestimmenden Substanz und durch Vergleich mit Proben bekannten Gehalts, die ebenfalls mit Dioxan gemischt werden, ergeben sich die Analysenwerte. So konnten *Äthylformiat* und *Isopropylalkohol* mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. — Bei *Methylformiat* und *Äthylacetat* wurden brauchbare Werte erhalten, wenn das Gas nach dem Katharometer nicht durch die Kühlfalle, sondern durch eisgekühlte Natronlauge geleitet wurde. Sobald der Ester hydrolysiert ist, wird die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure zurücktitriert. — Vor Beginn der Desorption muß die Apparatur durch einen Stickstoffstrom ausgetrocknet werden.

[1] Analyst **85**, 419—422 (1960). Central Inst. Nutrition Food Res. T. N. O. Utrecht (Niederlande). G. Denk

Zur photometrischen Bestimmung von DDT in Blattgemüse wird von A. K. Klein[1] eine genaue Arbeitsvorschrift angegeben, die auf Grund einer Gemeinschaftsuntersuchung mehrerer Laboratorien von der Association of Officical Agricultural Chemists als verbindliche Standardmethode übernommen wurde. Das Verfahren gründet sich auf die Nitrierung des DDT und anschließende

Reduktion mit Natriummethylat zu einem blauen Farbstoff, dessen Extinktion bei 600 nm gemessen wird, und kann für fast alle Blattgemüse Anwendung finden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 703—706 (1960). Food and Drug Admin., Dep. Health, Education, and Welfare, Washington, D. C. (USA). H. Garschagen

Eine Methode zur Bestimmung von 1-Naphthyl-methylcarbaminatresten in Äpfeln beschreiben H. J. Hardon, H. Brunink und E. W. van der Pol[1]. Das Carbaminat wird mit diazotiertem Sulfanilamid gekuppelt und der entstandene Farbstoff colorimetrisch bestimmt. Während pflanzliche Wachse vorher durch Extraktion mit Acetonitril und Petroläther entfernt werden, lassen sich Störungen durch 1-Naphthol und andere natürlich vorkommende Phenole durch eine Extraktion mit 0,5 n Natronlauge vermeiden. — *Arbeitsweise.* 1000 g zerkleinerte Äpfel werden in einem Erlenmeyer-Kolben über Nacht mit 1 Liter Methylenchlorid stehen gelassen. Nach Abdekantieren und Filtrieren werden 100 ml in einem Becherglas auf dem Wasserbad fast zur Trockne eingedampft. Die letzten Reste Lösungsmittel werden mit Hilfe eines Luftstromes entfernt. Zum Rückstand gibt man 5 ml Acetonitril und erhitzt zum Sieden. Nach Abkühlen in einem Eisschrank filtriert man durch einen Baumwollbausch in einen 60 ml-Scheidetrichter und wäscht mit so viel kaltem Acetonitril nach, bis 10 ml Filtrat vorhanden sind. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wird 3 mal mit je 5 ml Petroläther (KP 28—40° C) geschüttelt, wobei nach jeder Extraktion die obere Phase abgesaugt und verworfen wird. Die Acetonitril-Wasserschicht wird mit 20 ml Wasser verdünnt und 3 mal mit je 10 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchloridauszüge werden mit 5 bzw. 2 ml 0,5 n Natronlauge und danach 3 mal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Der gewaschene Extrakt wird in einem 50 ml-Meßkolben auf dem Wasserbad, zuletzt unter Zuhilfenahme eines Luftstromes, zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in 15 ml 96%igem Äthanol gelöst, mit 10 ml Wasser versetzt und in Eis gekühlt. Danach gibt man je 2 ml 0,5%ige Natriumnitritlösung und 0,5%ige Sulfanilamidlösung (in 2 n Salzsäure) zu und läßt 10 min stehen. Nach Zugabe von 2,5 ml 4 n Natronlauge wird mit 50%igem Äthanol aufgefüllt und mindestens 3 Std im Kühlschrank belassen. Anschließend photometriert man bei 520 nm in einer 1 cm-Küvette. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve, die mit einer äthanolischen Standardlösung (100 µg 1-Naphthyl-methylcarbaminat, FP 141—142° C, je Milliliter) in analoger Weise aufgestellt wurde. — Nach den Beleganalysen werden zugesetzte Mengen von 50—200 µg 1-Naphthyl-methylcarbaminat durchschnittlich zu 96% wiedergefunden.

[1] Analyst **85**, 187—189 (1960). Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732—734, Amsterdam (Niederlande). H. Garschagen

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Über die chromatographische Analyse von Gasgemischen, die Wasserstoff, Stickstoff und Methan enthalten, berichten N. S. Toročešnikov und V. A. Semenova[1]. (Derartige Gemische treten in der Stickstoffindustrie auf.) Die von ihnen verwendete spiralige gaschromatographische Säule ist aus Glas oder Metall, 2 m lang, Durchmesser 7—8 mm, gefüllt mit bei 500° C ausgeheizter Aktivkohle. Trägergas ist CO_2. Der einregulierte Gasstrom (15—20 ml/min) wird durch einen Quecksilberverschluß in eine mit 30%iger Kalilauge gefüllte Meßbürette geleitet. Die Gase treten in folgender Reihenfolge aus der Säule: H_2, N_2 (gegebenenfalls mit CO und O_2

als Verunreinigung des CO_2) und CH_4. Die Verunreinigungen werden berücksichtigt, sind daher auf das Analysenergebnis ohne Einfluß. Die Genauigkeit beträgt in den verschiedensten Konzentrationsbereichen stets etwa $\pm$ 0,5 Vol-%.

[1] Ž. prikl. Chim. **33**, 597—602 (1960) [Russisch]. Mendelejeff-Inst. f. chem. Technologie Moskau. H.-J. Drewitz

Zur kontinuierlichen Sauerstoffbestimmung in Gasen wurden bisher die durch Sauerstoff depolarisierbaren bekannten Zink-Kohlenstoff-Brennstoffelemente in verschiedenen Formen benutzt. Bringt man dieses System in einen sauerstoffhaltigen Gasstrom, so ist der gemessene äußere galvanische Strom eine Funktion des Sauerstoffgehalts der Gasprobe. Allerdings war die Empfindlichkeit bisher gering ($>$ 0,25% Sauerstoff). Der Ersatz der Kohlekathode durch Silber und der Zinkanode durch Blei (in Kalilauge) erbrachte eine hohe Sauerstoffempfindlichkeit, eine lineare Funktion, schnelles Ansprechen und eine gute Stabilität[1]. Auf Grund einer eingehenden Untersuchung aller einschlägigen Phänomene hat P. A. Hersch nun neuerdings[2] einfache und robuste Laboratoriumszellen entwickelt, die die Bestimmung äußerst geringer Mengen (ppm) Sauerstoff ermöglichen. Es werden damit Konzentrationsbereiche zugänglich, die bisher auch mit einer anderen Methode nicht erfaßbar waren. Beispielsweise erzeugt 1 ppm O_2 einen galvanischen Strom von 2—3 μA bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gases von etwa 100 ml/min. Einzelheiten über Aufbau der Zellen, Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit, Eichung, Störungen usw. möge man der ausführlichen Originalarbeit entnehmen. Oberhalb 0,01% O_2 flacht die Eichkurve ab. Man kann den Meßbereich jedoch wesentlich (bis 1%) durch Gabelung des Gasstromes erweitern. Die Störungen bei der Messung gelösten Sauerstoffs durch Verunreinigungen (Fe, Cu, u. a.) lassen sich ausschalten, wenn man den gelösten O_2 einem Trägergas auflädt, z. B. Wasserstoff bei der Kontrolle von Kesselspeisewasser. $0-2{,}5 \cdot 10^{-8}$ g O_2 je g Wasser sind bestimmbar. Ebenso läßt sich *Sauerstoff in Abwässern* und *Flüssen*, in *pharmazeutischen Kulturen*, *Getränken* und in *biologischen Körperflüssigkeiten* bestimmen. Ferner ist die indirekte Bestimmung von *Wasserstoff und weiteren Brennstoffen* möglich. Diese Methode bildet die Grundlage für einen einfachen, aber sehr empfindlichen Detektor für die Gaschromatographie. Darüber hinaus hat sie in zahlreichen Industrien Eingang gefunden, wo Schutzgasatmosphären oder reine Gase erforderlich sind, weiter zur *kontinuierlichen Überwachung des O_2-Gehalts von Äthylen bei der Polyäthylenherstellung* und *in Lufttrennungsanlagen*.

[1] Hersch, P. A.: Nature (London) **169**, 792 (1952). — Brit. Pat. 707,323 (1954), 750,254 (1956); vgl. diese Z. **138**, 124 (1953). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 1030—1034 (1960). Arthur D. Little Res. Inst., Inveresk, Midlothian (Schottland). E. Bankmann

Die Bestimmung von Nonanol (3,5,5'-Trimethylhexanol-1) in Kartoffeln und der Begasungsluft beschreiben W. F. van Vliet und W. H. Schriemer[1]. Nonanol wird in Mengen von 0,1 mg/l zur Verhinderung des Keimens der Kartoffeln verwendet. — *Ausführung.* 1 kg Kartoffeln werden geschält. Schalen und Knollen werden getrennt verarbeitet. Man homogenisiert in einem Mixer mit 2,5 l Wasser und destilliert mit Dampf 300 ml ab. Das Destillat wird 2mal mit 25 ml Toluol gewaschen. Die Extrakte werden auf 50 ml aufgefüllt. 7 ml dieser Lösung sowie Standardlösung mit 0,2—3,0 μg/7 ml versetzt man mit 30 mg festem Vanadiumreagens (siehe unten). Das Reaktionsgemisch wird in einem Reagensglas, das mit einer Glaskugel verschlossen wird, 1 Std auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt 10 min in fließendem Wasser ab, filtriert die orange Lösung durch Watte und wäscht mit 2 ml Toluol nach. Filtrat und Waschlösung werden auf 10 ml aufgefüllt. Die Extinktion dieser Lösung mißt man gegen eine Blindlösung

mit 7 ml reinem Toluol, die gleich behandelt worden ist, bei 375 nm im Beckman-Spektrophotometer. Die Eichkurve ist gerade. — Zur *Bestimmung in Luft* werden 5 l in 5 1-Literflaschen abgenommen. Nacheinander werden alle 5 Flaschen mit denselben 50 ml Toluol geschüttelt. 7 ml dieses Extraktes behandelt man wie oben. Zum Vergleich untersucht man Luft und Kartoffeln, die kein Nonanol enthalten, auf die gleiche Weise. Zugesetzte Mengen werden zu 75% wiedergefunden. — *Vanadiumreagens.* Man mischt eine Lösung aus 15 g 8-Hydroxychinolin in 600 ml 6%iger Essigsäure mit einer Lösung aus 2,3 g $NaVO_3 \cdot 4H_2O$ in 600 ml Wasser, läßt 1 Std stehen, saugt über Schl. & Sch. 595 ab, wäscht mit Wasser und dann mit etwas Aceton und trocknet im Vakuum über Silicagel.

[1] Nature (London) **187**, 235—236 (1960). Inst. Storage a. Produce Agricult. Products, Wageningen (Niederlande). MARGOT ZIMMERMANN

Wasser. *Zum Nachweis von Spuren Kupfer und Eisen in sehr reinem Wasser* läßt N. F. KEMBER[1] die Probe durch ein phosphathaltiges Papier fließen, welches die Metallionen absorbiert. Durch Besprühen mit Lösungen von Rubeanwasserstoffsäure bzw. $K_4[Fe(CN)_6]$ werden die Metallionen deutlich sichtbar. Die Nachweisgrenze liegt bei Verwendung von 50 ml Wasser bei $0{,}4 \cdot 10^{-9}$ Teilen Kupfer und $2 \cdot 10^{-9}$ Teilen Eisen. — *Ausführung. Kupfer.* Die Probe, deren p_H-Wert gegebenenfalls mit Ammoniak auf mindestens 4 gebracht wird, läßt man durch eine Scheibe von 3 cm ⌀ von Cellulosephosphatpapier, welches 10% Phosphat enthält (W. & R. Balston Ltd.), fließen. Nach beendetem Durchfluß legt man die Scheibe auf Filtrierpapier, räuchert sie mit Ammoniakdämpfen und besprüht mit einer 0,05%igen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure in 80%igem Äthanol. Durch Vergleich mit ebenso behandelten Standardproben (0,02—5 µg Cu) läßt sich der Kupfergehalt ermitteln. — *Eisen.* Man gibt zur Probelösung 1% des Volumens an Salzsäure (D 1,18), läßt durch das Cellulosephosphatpapier fließen, taucht dann die Papierscheibe in eine 2%ige Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$ in 0,2 n Salzsäure, legt sie 2 min auf Filterpapier, wäscht den Reagensüberschuß heraus und vergleicht mit Standardproben (0,1—10 µg Fe). — Das Cellulosephosphatpapier wird zwischen 2 Blöcke aus Polyäthylen gepreßt, die eine senkrechte Bohrung von 2 cm ⌀ haben. Das Wasser wird durch einen Trichter eingefüllt. Bei den Papierscheiben müssen die oberen Seiten verglichen werden, da hier das meiste Metall absorbiert ist.

[1] Analyst **85**, 449—451 (1960). Nat. Chem. Lab., Teddington, Middlesex (England). G. DENK

Ein vollautomatisches Titriergerät mit motorgetriebenen Kolbenbüretten zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wasser beschreiben J. E. RIDLEY, D. B. L. ELLIOTT und A. B. OATEN[1]. Die Bestimmung des Sauerstoffs im Bereich 0—15 mg/Liter kann alle 5 min nach einer modifizierten Winklerschen Methode vorgenommen werden, wobei das gebildete freie Jod mit überschüssigem Thiosulfat versetzt und dieses mit Jodat amperometrisch zurücktitriert wird. Alle Operationen von der Probenahme bis zur Registrierung des Ergebnisses und neuem Beginn erfolgen automatisch und unbeaufsichtigt. Ein Vergleich mit parallel durchgeführten manuellen Bestimmungen über einen Zeitraum von mehreren Monaten zeigt eine gute Übereinstimmung (94% der Werte innerhalb $\pm$ 0,1 mg O_2, der Rest innerhalb $\pm$ 0,2 mg). Das Gerät gestattet auch Titrationen bis zu einem vorgewählten Potential (p_H-Wert), Dead stop- und andere potentiometrische Titrationen. Alle technischen Details möge man der ausführlichen Originalarbeit entnehmen.

[1] Analyst **85**, 508—514 (1960). Metropolitan Water Board, London und Baird & Tatlock Ltd., London (England). E. BANKMANN

Für die Bestimmung der nach dem Heißextraktionsverfahren aus hochreinen Metallen entbundenen geringen Gasmengen erwiesen sich die bekannten volumetrischen Analysenverfahren als ungenügend. R. LESSER und H. GRUBER[1] entwickeln deshalb eine gaschromatographische Bestimmungsmethode, bei der sie einen Gaschromatographen mit Ionisationsdetektor und Argon als Trägergas benutzen. Durch diese Kombination ist es möglich, höhere Empfindlichkeiten in der Anzeige *organischer Gase* zu erreichen als mit anderen Detektoren. Es gelang den Verff., ein apparativ einfaches, in der Wirkungsweise jedoch nicht näher erläutertes Verfahren zu entwickeln, nach dem die erzielbaren hohen Empfindlichkeiten auch zur Bestimmung anorganischer Gase indirekt nutzbar gemacht werden können. Das Trägergas wird durch eine mit einem Zeolithen gefüllte Säule von 130 cm Länge und 4 mm ⌀ in eine Ionisationskammer geleitet. In dieser wird das Argon durch ein Radium D-Präparat ionisiert und der zwischen zwei Elektroden (1250 bis 2000 V) fließende Ionisationsstrom verstärkt, gemessen und registriert. Die Säulenfüllung gibt die Gase in der Reihenfolge *Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan* und *Kohlenmonoxid* ab. Kohlendioxid wird völlig zurückgehalten und kann daher nicht nachgewiesen werden. Eine Abschätzung der Größe der Fehlermöglichkeiten ergibt für die Gasanalyse bei Mengen zwischen 0,1—0,5 ml einen Wert von $\pm 3\%$. Auf die bekannten Schwierigkeiten der Heißextraktion wird besonders hingewiesen. In der Verwendung des Gaschromatographen wird vor allem deshalb ein Vorteil gesehen, weil alle Gase direkt bestimmt werden und kein Gas als Rest zu 100 Vol-% gerechnet wird, wodurch die Stickstoffanalyse gegenüber anderen Analysenverfahren sicherer wird.

[1] Z. Metallkunde **51**, 495—501 (1960). Fa. Heraeus, Hanau/Main.

S. ECKHARD

Die spektralanalytische Bestimmung hoher Kupfergehalte in Messing wird wesentlich verbessert, wenn man statt eines Analysenlinienpaares nur die Kupferlinie 4651 Å und als inneren Standard einen spektral unzerlegten Gesamtlichtanteil benutzt. I. S. ABRAMSON, S. N. MURZIN und V. A. SLAVNYJ[1] berichten darüber und erreichen so eine Standardabweichung von 2,4%. Sie bedienen sich eines Spektrographen vom Typ FES-1 und der Anregungsquelle GEU-1. Überraschenderweise wird als Gegenelektrode ein Kupferstab (6 mm ⌀, konische Spitze) benutzt; der Beitrag dieser Kupfergegenelektrode zur Strahlung des Spektrums erwies sich als sehr klein, da sie in der Entladung nur einem erheblich geringeren Materialabbau unterworfen war als die zu analysierende Messingprobe. Die Entladung sollte einem Niederspannungsfunken ähneln, mit einer Spitzenstromstärke von 10 Amp. und einer Brenndauer von jeweils $2^1/_2$ Perioden, durch die ein bogenähnliches Spektrum erzeugt wird. Die benutzten Geräte sind offensichtlich für den sowjetischen Leser durch die Typenbezeichnung genügend beschrieben; Ref. bedauert, daß aus dieser außerordentlich interessanten Arbeit keine genaueren Angaben entnommen werden können. Es ist dies der erste dem Ref. zur Kenntnis gekommene Fall, daß bei einer in Luft brennenden Entladung die Gegenelektrode aus dem Element besteht, das in der Analysenprobe bestimmt werden soll. Angaben über die Polarität der Probe fehlen, doch läßt sich an einer Stelle der Arbeit erkennen, daß es sich um eine unipolare Entladung handelt. Bisher spielte nur bei der überdämpften, in einem inerten Gas brennenden Entladung die chemische Natur der Gegenelektrode für die Analyse keine Rolle, wie der Ref. selbst zeigen konnte, z. B. an der spektrometrischen Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl mit einer Graphitgegenelektrode. Bereits früher haben ABRAMSON und Mitarbeiter die Chrom- und Manganbestimmung in Stählen sowie die Zink-, Blei- und Zinnbestimmung in Messing durch Anwendung spektral unzerlegten Lichtes als innerem Standard verbessert. Sie schließen aus den jetzt durchgeführten Untersuchungen, daß wahrscheinlich auch in anderen Fällen

Verbesserungen erzielt werden können. Zum gleichen Problem erschienene westliche Literatur wird nicht erwähnt.

[1] Zavodskaja Laborat, **26**, 574—575 (1960) [Russisch]. Kommission f. Spektroskop. Akad. Wiss. UdSSR. S. Eckhard

Die Mikrobestimmung von Silber und Kupfer in Silber-Kupferlegierungen führen H. V. Malmstadt, T. P. Hadjioannou und H. L. Pardue[1] mit der Nullpunktspotentiometrie aus, über die unter anderem H. V. Malmstadt und H. L. Pardue[2] schon früher eingehend berichtet haben. — *Ausführung.* 0,5 g der Probe werden mit 3 ml Salpetersäure (1:1) gelöst. Nach dem Einengen auf 1—2 ml wird auf 100 ml verdünnt und mit chlorfreier 1 n Natronlauge p_H 3—5 eingestellt. Die Lösung wird im Meßkolben auf 500 ml verdünnt (Lösung S). — *Silberbestimmung.* In einem geeignet verdünnten aliquoten Teil wird mit 10 m Schwefelsäure die gleiche Säurekonzentration eingestellt wie in der Standardlösung. In der Standardlösung (0,05 mg Ag/1 ml 1 m Schwefelsäure) wird der Nullpunkt eingestellt. Dann wird die Standardlösung gegen 20 ml der Probelösung ausgetauscht und entweder 1 m Schwefelsäure oder eine Silbersalzlösung mit 0,1 mg Ag/1 ml 1 m Schwefelsäure zugetropft, bis der Nullpunkt wieder erreicht ist. Der Silbergehalt der Probe ergibt sich zu $W_{Ag} = 0{,}05\ (V_0 \pm V_a)/A$. Darin bedeutet A den zur Analyse verwendeten Teil der Einwaage, V_0 das verwendete Volumen und V_a die Menge $AgNO_3$-Lösung (+) oder 1 m Schwefelsäure (—), die zur Erreichung des Nullpunktes zugegeben werden mußten. — Zur *Kupferbestimmung* werden in zwei 50 ml-Meßkolben je 5 ml Phthalatpufferlösung, die 0,09 m an Kaliumphthalat und 0,25 m an Kaliumhydrogenphthalat ist und zum einen 5 ml der auf das 20fache verdünnten Lösung S mit 15—225 μg Cu und 25 ml 1 m KJ-Lösung gegeben. Nach dem Auffüllen zur Marke wird mit der kupferhaltigen Lösung der Nullpunkt eingestellt. Dann wird die Probelösung durch 25 ml der Blindlösung ersetzt und so lange elektrolytisch Jod erzeugt, bis der Nullpunkt wieder erreicht ist. Der Kupfergehalt errechnet sich nach der Gleichung $W_{Cu} = 1{,}271\ t/A$. 20—100 ppm Ag können mit einer Genauigkeit von 0,1 ppm und 0,3—4,5 ppm Cu mit einer Genauigkeit von 0,005 ppm bestimmt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1039—1041 (1960). Dep. Chem. a. Chem. Engng., Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 1034 (1960). G. Denk

Die Reinheitsprüfung von Gold führen O. F. Degtjareva und M. F. Ostrovskaja[1] durch Spektralanalyse durch und erfassen dabei Verunreinigungen (je nach Element 10^{-2} bis 10^{-4}%) durch Cu, Ag, Pt, Be, Mn, Ca, Mg, Cd, Ba, Si, Fe, Cr, Ni, Al, Sb, Bi, Co, Pb, Mo, K, Zn und Sn. Von der in Königswasser gelösten Probe werden 0,04 ml auf die plane Oberfläche einer Graphitelektrode gegeben, welche zuvor mit einem Polystyrolfilm überzogen wurde (Eintauchen in eine Lösung von 3,3 g Polystyrol in 100 ml Benzol). Die Elektrode mit der Probelösung wird 15 min bei 80—90° C und anschließend bei 160—170° C getrocknet. Die Anregungsbedingungen sind: Elektrodenabstand 1,5 mm, Wechselstrombogen, Stromstärke 6 Amp., Belichtungsdauer bei 2700—3300 Å 30 sec, im übrigen Bereich 60 sec, Streubereich $\pm$ 6 bis $\pm$ 13%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 564—566 (1960) [Russisch]. H. Wunderlich

Titan in Aluminium bestimmt B. Monlezun[1] spektralphotometrisch mit dem *Dinatriumsalz der Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure (Tiron).* Das Verfahren gestattet die Erfassung sehr geringer Gehalte in der Größenordnung von $2—3 \cdot 10^{-6}$g/g. Störende Eisen- und Manganverbindungen werden mit Thioglykolsäure maskiert. — *Arbeitsweise.* 1 g Probegut wird in 10 ml Natronlauge (400 g NaOH/l) und 20 ml Wasser

gelöst. Bei Eisengehalten unter 0,05% fügt man dabei 1 ml Eisen(III)-chloridlösung (1 g Fe/l) zu. Das bedeckte Becherglas wird im Sandbad vorsichtig erhitzt. Wenn alles gelöst ist, gibt man 1 ml 11%ige Wasserstoffperoxidlösung zu und verdünnt auf etwa 80 ml. Dann läßt man 10 min kochen, um überschüssiges Wasserstoffperoxid zu vertreiben und filtriert (Macherey-Nagel Nr. 840 m). Filter und Niederschlag werden in das benutzte Becherglas zurückgegeben und mit 25 ml 1:10 verd. Schwefelsäure versetzt, die man 10 min auf dem heißen Sandbad bis zur klaren Lösung einwirken läßt. Man fügt dann 2 ml Tironlösung (50 g/l Wasser, nur kleine Mengen ansetzen und vor Licht schützen) zu, verrührt das Filter vollständig und gibt aus der Bürette Natronlauge (400 g/l), bis ein grüner Farbton erreicht wird, dann verdünntere Natronlauge (40 g/l) zu, bis p_H 6,0—6,5 erreicht ist (Umschlag nach Violett). Nach Zugabe von 25 ml Pufferlösung (130 g Natriumacetat, 22 ml Essigsäure auf 1 l) filtriert man (Macherey-Nagel, Nr. 840 W) in einen 250 ml-Meßkolben. Durch sorgfältiges Waschen wird das Volumen auf etwa 200 ml gebracht, dann wird aus der Pipette 1 ml Thioglykolsäure zugefügt und aufgefüllt. Nach 30 min wird bei 440 nm photometriert. Die Extinktionsmessungen wurden mit einem französischen Filterphotometer älterer Bauart durchgeführt, mit dem eine Genauigkeit in der Größenordnung ppm erreicht wurde; die Ergebnisse können bei Verwendung von Monochromatorgeräten möglicherweise noch verbessert werden.

[1] Chim. analytique **42**, 377—380 (1960). S. Eckhard

Mit der Aktivierungsanalyse von Halbleitersilicium mit einem Multikanal-γ-Spektrometer beschäftigen sich I. E. Makaševa, I. A. Maslov und A. P. Obuchov[1]. Bei diesem Verfahren werden die bestrahlten Proben mit Säuren und Wasser gereinigt, gelöst, mit entsprechenden Trägern versetzt und einzelne Elemente in aliquoten Teilen bestimmt, indem man die entsprechenden γ-Spektren aufnimmt (bzw. im Falle von ^{122}Sb und ^{76}As noch die Halbwertszeiten bestimmt) und den Flächeninhalt ihrer Photopeaks ausmißt. Die chemischen Operationen werden gruppenweise (Einteilung nach chemischen Eigenschaften und Halbwertszeiten) durchgeführt, wobei je ein aliquoter Teil mit entsprechendem Träger zwecks vollständiger Ausfällung versetzt wird und der abzentrifugierte Niederschlag zur Messung gelangt. Die erste Gruppe umfaßt Mangan, das nach Fällung mit Ammoniak + H_2O_2 in $MnSO_4$ übergeführt und nach dem Erhitzen auf 500—600° C als solches ausgewogen und gemessen wird. In der zweiten Gruppe sind Zn, Cu und As. Alle drei werden nach üblichen chemischen Methoden (H_2S, Rhodanomercurat, Rhodanid, Hypophosphit) voneinander getrennt. Die dritte Gruppe besteht aus Gallium und Antimon, welche als Hydroxid bzw. als Metall nach einer Diäthylätherextraktion gefällt werden. Eisen, Silber und Thallium werden als Hydroxid, Chlorid bzw. Phenylarsonat gefällt (vierte Gruppe). In der fünften Gruppe ist Indium (Fällung als Hydroxid) und in der letzten Zinn (Niederschlag mit Phenylarsonsäure). Die Hydroxide werden vor der Wägung und Spektrenaufnahme bei 900—1000° C erhitzt. Die Empfindlichkeiten der einzelnen Elemente liegen zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-10} g. Auf gleiche Weise wie mit den Proben verfährt man auch mit den Standardsubstanzen. Auch β-Strahler, wie Phosphor und Calcium können auf ähnliche Art quantitativ bestimmt werden, wobei der Analysenfehler, wie bei der γ-Spektrometrie, 10—40% relativ beträgt.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 329—333 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Physik.-techn. Inst. Akad. Wiss. UdSSR, Leningrad. O. Gautsch

Über die Bestimmung von Mikrobeimengungen in Silicium auf Grund der γ-Kernspektrometrie berichten K. I. Erochina, I. C. Lemberg, I. E. Makaševa, I. A. Maslov und A. P. Obuchov[1], wobei die Analyse von Halbleitermaterialien

ohne chemische Operationen auf Grund von Neutronenaktivierung und γ-Spektren durchgeführt wird. Bei einem Neutronenflux von $9 \cdot 10^{12}$ n/cm² sec treten außer (n, γ)- auch noch durch schnelle Neutronen verursachte (n, p)- und (n, α)-Reaktionen auf, die jedoch meistens keine erhebliche Störung verursachen, so daß Elemente, deren Halbwertszeit größer als 2—3 Std und deren Aktivierungsquerschnitt größer als 0,01 barn sind, ohne Schwierigkeiten mit Hilfe von Standards, die mitbestrahlt werden, bestimmt werden können. Der Standard sollte ungefähr den gleichen Gehalt des zu bestimmenden Elementes und die gleiche geometrische Form wie die Probe aufweisen. Die an der Oberfläche gereinigten Proben (Salpeter-, Salz- und Cyanwasserstoffsäure), werden wie üblich bestrahlt und ihre γ-Spektren in geeichten Spektrometern aufgenommen. Die Identifizierung der einzelnen Elemente erfolgt auf Grund ihrer γ-Linien (Lage der Linie und ihrer Energie). So kann man das ^{76}As gut vom ^{122}Sb unterscheiden, obwohl die Photopeaks beider nahe beieinander liegen, wenn man den seitlichen Abfall der Linie 560 KeV feststellt. Der Analysenfehler beträgt bei Spurenbestimmungen von Fall zu Fall 10—40%. Die Empfindlichkeit des Verfahrens diskutieren die Autoren an Hand zahlreicher Zahlentafeln.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 821—827 (1960) [Russisch]. Physikalisch-techn. Inst. d. Akad. Wiss. UdSSR. O. Gautsch

Eine verbesserte Methode zur spektralanalytischen Bestimmung von Wasserstoff in Titanlegierungen beschreibt N. G. Isaev[1]. Statt die Niedervoltimpulsentladung durch einen Hochfrequenzfunken anzuregen, nähert Verf. die an den Kondensator (großer Kapazität) angeschlossenen Elektroden bis auf einige Hunderstel Millimeter bei einer angelegten Spannung von 270 Volt. Dadurch wird die Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung etwa verdoppelt. Die Abweichungen betragen dann: bei 0,005% H $\pm$ 11%; 0,07—0,013 H $\pm$ 6%; 0,15% H $\pm$ 4,5%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 577 (1960) [Russisch]. H. Wunderlich

Die Bestimmung von Wolfram in niobhaltigen Legierungen kann nach I. P. Charlamov, P. Ja. Jakovlev und M. I. Lykova[1] spektralphotometrisch als Thiocyanatkomplex durchgeführt werden, ohne daß eine vorherige Niobabtrennung erforderlich wäre. — *Arbeitsweise.* 0,1—0,2 g der Legierung löst man in 60 ml Salzsäure (1 : 1), setzt 3—5 ml Salpetersäure (D 1,4) zu, verdampft bis zur Sirupdicke, läßt noch ein wenig trocknen, gibt 40—50 ml Salzsäure (1:4) zu und erhitzt 1 Std lang im bedeckten Becherglas. Der Lösung fügt man 150 ml heißes Wasser, dann ein wenig aschefreie Filtermasse zu, bringt zum Kochen und läßt 1—2 Std in der Wärme, am besten sogar über Nacht stehen. Danach filtriert man durch doppeltes Weißbandfilter, wäscht sorgfältig 1 Std mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaktion, läßt den gewaschenen Rückstand trocknen und glüht im Platintiegel nicht über 700° C. Der Rückstand wird mit 2 g Soda-Pottasche-Gemisch (1 : 1) bei 850 bis 900° C aufgeschmolzen und mit 80—100 ml kaltem Wasser ausgelaugt. Man filtriert die Lösung durch ein dichtes Filter in einen 250 ml-Meßkolben und füllt auf. Von dieser Lösung, mit der auch die Bestimmung des Niob durchgeführt wird, wird ein aliquoter Anteil von 10—20 ml abgenommen, in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit 15 ml 4%iger Natronlauge, 2 ml 50%iger Ammoniumthiocyanatlösung sowie 45 ml Salzsäure (2:1) versetzt. Die verwendete Salzsäure muß frei von Salpetersäurespuren sein. Man läßt auf 14—16° C abkühlen und setzt 5 Tr. Titan(III)-chloridlösung zu. Das wiederholt man 3mal nach je 2—3 min und schüttelt kräftig. Man läßt 8—10 min stehen, bis sich die beständige Farbe der Wolframkomplexverbindung gebildet hat, füllt mit Salzsäure (2:1) auf und photometriert entweder bei 420 nm oder gegen ein blaues Filter. Gleichzeitig wird ein Blindversuch

durchgeführt, der jedoch nicht mit Titan(III)-chlorid behandelt wird. Der Wolframgehalt wird einer Eichkurve entnommen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 786—787 (1960) [Russisch]. Zentr. Forsch.-Inst. f. Schwarzmetallurgie. S. ECKHARD

Silicium und andere Verunreinigungen in Selen bestimmen V. L. GINZBURG und N. P. GLUCHOVECKAJA[1] spektralanalytisch. Eichproben für die Siliciumbestimmung werden dadurch hergestellt, daß ein Gemenge von Selen und 3% Silicium im Vakuum bei 750—800° C 3 Std aufgeschmolzen wird. Die erhaltene Probe wird dann wieder mit reinem Selen in dem Maße vermengt und nochmals aufgeschmolzen usw., bis Eichproben mit den gewünschten Siliciumgehalten vorliegen ($> 5 \cdot 10^{-5}$ % Si). Als Ausgangsmaterial für die Eichungen dient eine Ligatur, welche etwa 1% Cu, Pb, Mg, Al, Ag, As, Sb, Ni, Bi und Fe enthielt; diese wird durch Zugabe von reinem Selen so verdünnt, daß der Gehalt an anderen Metallen etwa 0,1—0,3% beträgt. Hierzu werden Probe und Selen im Vakuum auf 400—500° C erhitzt und anschließend nochmals im Verhältnis 1:3 mit Selen verdünnt. Wegen der besseren Handhabung empfehlen Verff., die Proben und Eichmaterialien zu granulieren, indem die Schmelze aus 30—40 cm Höhe in dest. Wasser eingetropft wird. Das erhaltene Granulat wird in die Bohrung einer auf 220—230° C aufgeheizten Graphitelektrode eingefüllt und im Wechselstrombogen abgefunkt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 559—561 (1960) [Russisch]. Kurnakov-Inst. f. allgem. u. anorg. Chemie, Akad. Wiss. UdSSR. H. WUNDERLICH

Mikromengen Phosphor in metallischem Chrom bestimmen A. A. FEDOROV und F. V. LONKOVA[1], indem sie die Probe in Brom-Salzsäure lösen und Calciumnitrat als Spurenfänger zusetzen, welches bei Natronlaugezugabe als Hydroxyd ausfällt und dabei die vorhandenen Phosphationen mitreißt. Der Niederschlag wird gelöst, mit Äther extrahiert und im Extrakt wird Phosphor über die Molybdänblauverbindung photometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Die Probe (1 g bei 0,002—0,01% P, 2 mal 1,25 g bei 0,0002—0,002% P) wird unter Erwärmen in 70 ml mit Brom gesätt. Salzsäure (1:1) gelöst und dann bis zur Sirupkonsistenz eingeengt. Durch Zugabe von 3%iger Kalilauge (~ 500 ml im Überschuß!) wird die Lösung alkalisch gestellt und nach Zugabe von 20 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung 20 min zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten gibt man 8 ml einer 4%igen Lösung von $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ hinzu und beläßt 2 Std bei Zimmertemperatur. Dann versetzt man nochmals mit 2 ml der Calciumnitratlösung, rührt, filtriert nach 20 min den Niederschlag ab und wäscht mit 3%iger Kalilauge nach. Der Niederschlag wird in 50 ml heißer Salpetersäure (1:9) gelöst, ein eventuell verbleibender Rückstand wird in 30—40 ml Salpetersäure (1:3) gelöst. Die Lösung wird zur Trockne eingeengt und mit 10 ml Salpetersäure (D 1,40) und 15—20 ml Wasser versetzt und unter Erwärmen wieder gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 2 ml 4%iger Kaliumpermanganatlösung, erhitzt zum Sieden und löst den ausfallenden Mangandioxydniederschlag durch tropfenweise Zugabe einer 5%igen Natriumnitritlösung. Die Stickoxide werden verkocht und die Lösung auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt. In dieser Lösung wird der Gehalt an Phosphor wie üblich nach Zugabe von Molybdat, Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Extraktion mit Äther bestimmt. (Störungen durch vorhandenes Arsen werden durch 4maliges Abrauchen mit Salzsäure behoben.) Der Analysenfehler (Mittel aus 3 Bestimmungen) beträgt bei 0,0002 bis 0,0015% P ± 0,0002%, bei 0,0015—0,01% P ± 0,0005%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 535—536 (1960) [Russisch]. Zentr. Forsch.-Inst. f. Schwarzmetalle (UdSSR). H. WUNDERLICH

Über Erfahrungen bei der Sauerstoffbestimmung in Molybdän-, Wolfram- und Tantalmetall nach dem Heiß-Extraktionsverfahren mit der Apparatur von H. FEICHTINGER[1] berichten E. LASSNER und E. WÖLFEL[2]. Sie verwenden ein Eisenbad. Wegen der geringen Sauerstoffgehalte in den untersuchten Metallen mußten die Blindwerte so niedrig wie möglich gehalten werden, d.h. es war eine Entgasung bei mindestens 1900° C erforderlich, wobei aber das Bad durch Kohlenstoffaufnahme schnell zähflüssig wird. Diese Schwierigkeit wurde umgangen, indem Tiegel und Bad $1^1/_2$ Std bei 1900° C entgast und bei 1700° C weiteres Eisen zugefügt, aufgeschmolzen und noch 10 min entgast wurde. Durch das Absenken des C-Gehaltes schmilzt dann das Bad wieder vollständig auf. Während der Analyse darf das Eisenbad bis zu 40% Mo bzw. 50% Ta aufnehmen, bis es gewechselt werden muß. Im Widerspruch zu H. A. SLOMAN[3] wurde gefunden, daß von Wolfram nicht 70%, sondern nur maximal 30% gelöst werden können, was auf die unterschiedliche Art der Beheizung (Umwälzung der Schmelze) zurückgeführt wird. Es wurde eine Reproduzierbarkeit von $\pm$ 0,0003% O_2 bei Gehalten von 0,0100% O_2 und $\pm$ 0,00007% O_2 bei Gehalten von 0,0008% gefunden. Die absolute Genauigkeit wurde mittels selbstverfertigter Standardproben überprüft; dabei konnte ein mittlerer Fehler von 6,6 Relativ-% bei Sauerstoffgehalten zwischen 0,005 und 0,02% ermittelt werden. Vergleichsanalysen mit der Ströhlein-Apparatur und einem amerikanischen Gerät (National Research Establishment, durch Leybold, Köln) ergaben sehr gut übereinstimmende Resultate. Die Arbeit enthält eine ausführliche Literaturübersicht über die Bestimmung der Gase, vor allem des Sauerstoffs in Metallen unter besonderer Berücksichtigung der Heiß-Extraktionsverfahren mit insgesamt 61 Zitaten. Aus einer Tabelle ist gleichzeitig ersichtlich, welche Badtechnik von den einzelnen Autoren benutzt und welche Aufschmelztemperatur angewandt wurden.

[1] Berg- u. Hüttenmänn. Mh. **100**, 230 (1953); Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 127 (1955); vgl. diese Z. **150**, 359 (1956). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 394—404. Chem. Lab., Versuchsanstalt Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol (Österreich). — [3] J. Inst. Metals **71**, 391 (1954). S. ECKHARD

Eisen, Stahl. F. MARION und R. FAIVRE[1] zeigen, daß die klassische *Bestimmung des Graphits in Roheisen* (Lösen der Probe in Salpetersäure und Bestimmung des C-Gehaltes im ungelösten Rückstand) falsche Analysenwerte liefert. Sie

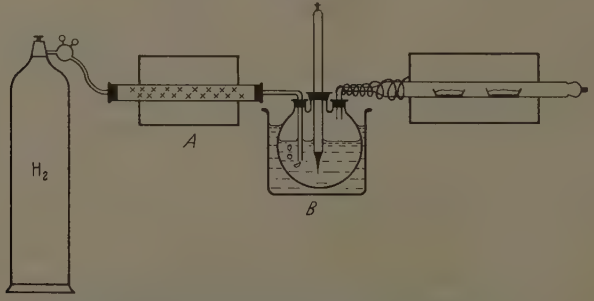

Abb. 1. Anordnung zur Graphitbestimmung nach MARION u. FAIVRE. *A* Reinigung des Wasserstoffs über Kupfer; *B* Thermostat

greifen auf die frühere Feststellung[2] zurück, daß sich bei 500—600° C in einer Wasserstoff-Wasserdampfatmosphäre Zementit zersetzt und Kohlenwasserstoffe gebildet werden; der Graphit wird unter diesen Bedingungen nicht angegriffen.

Auch in Anwesenheit von metallischem Eisen läuft die Reaktion ab; bei einem Wasserdampfgehalt von 10% und einer Temperatur von 600—700° C findet keine Zementation statt. Während in einer weiteren früheren Mitteilung[3] die Reaktion bereits zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs in Roh- und Gußeisen ausgenutzt wurde, setzen die Verff. jetzt das gepulverte Probegut in einem Schiffchen den genannten Bedingungen gemäß der Anordnung nach Abb. 1 aus und bestimmen im Rückstand den jetzt *unzersetzt gebliebenen Graphit* nach der Verbrennungsmethode.

[1] Chim. analytique **42**, 355—359 (1960). Fac. Sci. de Lille u. Fac. Sci. de Nancy (Frankreich). — [2] Marion, F.: Bull. Soc. chim. France **1958**, 1181; vgl. diese Z. **169**, 222 (1959). — [3] Marion, F.: Bull. Soc. chim. France **1958**, 1187; vgl. diese Z. **169**, 222 (1959). S. Eckhard

Niob in Eisen und Stahl erfaßt S. Wakamatsu[1] durch indirekte komplexometrische Titration. In *Gegenwart von Tantal* wird nach dem Verfahren die Summe beider Erdsäuren erfaßt. — *Arbeitsweise.* Aus einer ungefähr 70 ml betragenden Lösung, die 2—12 mg Nb, 2,0 ml konz. Salzsäure, 1,5 ml konz. Schwefelsäure, 10 ml 0,2 m Zink, 20 ml Aceton und 1 ml 30%iges H_2O_2 enthält, wird mit Ammoniak bei p_H 6,0—6,5 das Niob quantitativ gefällt, und zwar zusammen mit einer bestimmten Menge Zink im festen Verhältnis Nb:Zn von ungefähr 2,5. Die Fällung wird nach 2 Std filtriert, 3—4mal mit einer Waschlösung (800 ml Wasser, 10 ml konz. Schwefelsäure, 200 ml Aceton, neutralisiert mit Ammoniak) gewaschen, mit 20 ml Salzsäure (1:3) aufgenommen und mit einem leichten Überschuß (auf die Zinkmenge bezogen) an ÄDTA und 5 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung versetzt. Das p_H der Lösung wird mit Ammoniak auf 5—6 eingestellt und der Überschuß an ÄDTA mit einer Standard-Kupfersulfatlösung unter Verwendung von PAN als Indicator zurücktitriert. Daraus errechnet sich der Niobgehalt. Eisen, Titan, Wolfram und Molybdän in geringen Mengen verursachen nur kleine, hinnehmbare Störungen.

[1] Jap. Analyst **9**, 587—591 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tōtō Seiko Co. (Japan). S. Eckhard

Eine Überprüfung der Verbrennungsmethode zur Bestimmung des Schwefels in Gußeisen wurde von R. C. Rooney und F. Scott[1] mit Hilfe des radioaktiven Schwefelisotops ^{35}S vorgenommen. Die Verbrennung des mit ^{35}S markierten Materials (Zusammensetzung 3,46% C, 2,43% Si, 0,076% S, 0,030% P und 0,58% Mn) erfolgte im Sauerstoffstrom in einem Quarzrohr, in dem hinter dem Schiffchen eine Quarzfritte zum Zurückhalten der Staubteilchen angebracht war. Die Verbrennungsgase wurden zur Absorption der Schwefeloxide durch Waschflaschen geleitet, die nacheinander Jodlösung und 20% Natronlauge (versetzt mit je 50 mg K_2SO_4) enthielten. Nach Beendigung der Verbrennung bestimmte man zuerst die in der Jodlösung absorbierte SO_2-Menge durch Titration. Anschließend wurden die Absorptionslösungen angesäuert und durch $BaCl_2$-Zusatz wurde $Ba^{35}SO_4$ ausgefällt. Verbrennungsrohr, Schiffchen und Quarzfritte wurden mit Säure und K_2SO_4-Trägerlösung ausgewaschen und die Waschlösungen ebenfalls gefällt. Die Aktivitätsmessung wird mit einem Endfensterzählrohr vorgenommen. Die unter verschiedenen Verbrennungsbedingungen erhaltenen ^{35}S-Verteilungen sowie die dazugehörigen Ausbeuten an SO_2 in der Jodlösung sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Hauptverluste sind nach den Autoren durch die Bildung von SO_3 begründet, das zum Teil an den Rohrwandungen niedergeschlagen wird, zum Teil aber auch die Jod-Absorptionslösung passiert und so der titrimetrischen Bestimmung entgeht. — Das bei den Untersuchungen verwandte ^{35}S wurde durch 14 Tage dauernde Neutronenaktivierung von Schwefelpulver im Reaktor BEPO, Harwell,

bei Pilefaktor 14 erhalten. Von dem dabei durch n,p-Reaktion entstehenden ^{32}P wurde die Substanz durch Überführen in FeS, Freisetzen von H_2S und Absorption des Gases in ammoniakalischer Eisenlösung gereinigt; die radiochemische Reinheit des $Fe^{35}S$ wurde durch Aufnahme von β-Absorptionskurven geprüft.

[1] J. Iron Steel Inst. **195**, 417—421 (1960). British Cast Iron Res. Assoc. und College Technology, Wolverhampton, Staffs. (England). K. H. Neeb

Selenspuren in Stahl bestimmt N. Leontovitch[1] durch Reduktion mit Hydroxylaminchlorhydrat in ameisensaurem Medium mit Polyvinylalkohol als Schutzkolloid; unter den gewählten Bedingungen ist die Extinktion der kolloidalen Selenlösungen im Gebiet zwischen 315 und 322,5 nm gut reproduzierbar und zeitlich stabil. — *Arbeitsweise.* Man bringt in einen 25 ml-Meßkolben etwa 10 ml Analysenlösung mit nicht mehr als 0,5 mg Se, fügt 10 ml 15 n Ameisensäure, 2,5 ml 2%igen Polyvinylalkohol und 1 ml 10%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung zu und füllt auf. Dann erhitzt man im Sandbad und hält die Temperatur 5 min zwischen 93 und 95° C (Kontrolle durch einen gleichzeitig angesetzten, mit Wasser gefüllten Meßkolben mit Thermometer), kühlt dann kurz unter fließendem Wasser ab, läßt im Dunkeln auf Zimmertemperatur kommen und photometriert in 1 cm-Küvetten gegen eine Blindlösung. Diese Schichtdicke ist für 2—20 μg Se/ml geeignet. Für kleinere Gehalte muß sie heraufgesetzt werden.

[1] Chim. analytique **41**, 56—62 (1959). Inst. Recher. Sidesurgie, Saint-Germain-en-Laye (Frankreich). S. Eckhard

Zur Abschätzung des Gehaltes an Ferrit und σ-Phase in nichtrostenden Stählen geben L. Pryce und K. W. Andrews[1] Beziehungen an, denen die Gleichgewichtsverhältnisse im System Eisen-Chrom-Nickel zugrunde liegen. Um neben den Hauptkomponenten auch die Wirkung der Legierungszusätze zu erfassen, werden Formeln für die effektiven Gehalte an Chrom [Cr′ = Cr′ (Cr, C, Mo, N, Nb, Si, Ti)] und an Nickel [Ni′ = Ni′ (Ni, C, Mn, N)] aufgestellt, mit denen sich der Ferritgehalt an Hand eines Diagrammes abschätzen läßt. Die Genauigkeit des Verfahrens wird mit 2,3% Ferrit (quadratischer Mittelwert der Unterschiede zwischen berechnetem und bestimmtem Gehalt) angegeben. Ähnliche formelmäßige Beziehungen werden für die Bildung der σ-Phase bei langzeitiger Wärmebehandlung (700 und 900° C) mitgeteilt.

[1] J. Iron Steel Inst. **195**, 415—417 (1960). A. Stetter

Zur Bestimmung kleiner Gehalte von Kupfer, Eisen und Mangan in metallischem Nickel beschreiben W. Kemula, K. Brajter, S. Cieślik und H. Lipińska-Kostrowicka[1] folgendes Verfahren: Kupfer wird in der Lösung der Probe unmittelbar polarographisch bestimmt. Eisen und Mangan werden an dem stark basischen Anionenaustauscher Lewatit M II, der mit Ammoniak gewaschen worden ist, als Hydroxyde adsorbiert (zur vollständigen Manganadsorption wird etwas H_2O_2 zugesetzt) und nach Elution mit Schwefelsäure colorimetrisch bestimmt. Nickel und andere etwa anwesende Kationen (Cu, Zn, Co, Ca, Mg) passieren den Austauscher zum Teil in Form ihrer Ammoniakkomplexe. 0,5—1% Cu sowie jeweils 0,03—0,1% Fe oder Mn werden auf 3% genau erfaßt. Der ebenfalls stark basische Anionenaustauscher Wofatit 150-L hat sich als ungeeignet erwiesen, da er auch Kobalt zurückhält. — *Ausführung.* Man löst 2 g der Nickelprobe in Salpetersäure und füllt die Lösung auf 50 ml auf. 5 ml dieser Lösung werden mit 1,25 g NH_4Cl, 5 ml konz. Ammoniak und 0,5 ml 0,2%iger Gelatinelösung versetzt, mit Wasser auf 25 ml verdünnt und von 0—0,8 V polarographiert. Die Stufenhöhe wird gemessen und der Kupfergehalt einer Eichkurve entnommen. Weitere 25 ml der

ursprünglichen Lösung werden nach Zugabe einiger Tropfen 3%iger H_2O_2-Lösung in Portionen auf die Austauschersäule (24 cm Höhe, 0,8 cm ⌀, enthaltend 6 g Lewatit M II) aufgegeben, die vorher mit Ammoniaklösung (1:1) gewaschen worden ist. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt etwa 70 ml/Std. Nach jeder Portion Lösung wird mit konz. Ammoniaklösung nachgewaschen. Zur vollständigen Entfernung des Nickels und der Begleitmetalle aus der Säule sind etwa 70 ml konz. Ammoniak erforderlich. Man wäscht die Säule anschließend mit reinem Wasser und eluiert Fe und Mn, indem man nacheinander je 20 ml 0,5 n, 1 n und 2 n Schwefelsäure aufgibt. Die Eluate werden im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Zur Mangan-bestimmung werden 25 ml dieser Lösung mit 0,5 g KJO_4 und 5 ml 85%iger Phosphorsäure 15 min im leichten Sieden erhalten, nach dem Abkühlen auf 50 ml verdünnt und innerhalb 15 min im Pulfrich-Photometer mit Filter S 47 photometriert[2]. Zur Eisenbestimmung füllt man 10 ml der obigen Lösung nach Zugabe von 10 ml 20%iger NH_4SCN-Lösung und 1 ml 5%iger $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt mit Filter S 53 im Pulfrich-Photometer[3].

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 229—234 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. f. anorg. Chem., Univ. Warschau (Polen). — [2] Norwitz, G.: Analyst **76**, 314 (1951); vgl. diese Z. **136**, 446 (1952). — [3] Corbett, J. A.: Analyst **75**, 475 (1950); vgl. diese Z. **134**, 64 (1951/52). A. Kurtenacker

Eine Spektralmethode zur Bestimmung von Lithium und Beryllium bei der Suche nach Lagerstätten beschreibt O. F. Česnokov[1]. Das Verstreuen der Probe im Luftzug ermöglicht eine gute Wiederholbarkeit der Analysenwerte, die mit einem mittleren Fehler von + 4,6% behaftet sind. Die Spektrogramme werden in bekannter Weise aufgenommen und ausgewertet (Spektrograph ISP-28). Zur Herstellung von Standardproben nimmt man sandiges Material bekannter Zusammensetzung und fügt 1% Lithium als Carbonat und 1% Beryllium als Hydroxyd zu. Aus diesem Standard erhält man durch Verdünnen andere mit geringerem Li-Be-Gehalt. Zur Lithiumbestimmung benutzt man die Linien 6103,6 (0,0003—0,01% Li), 3232,61 (0,01—0,1% Li) und 2741,31 (0,1—1% Li), beim Beryllium die Linien 2348,61 (0,0005—0,01% Be), 3130,42 (0,003—0,03% Be) und 3131,07 (0,03 bis 0,5% Be). Gute Werte bekommt man auch, wenn man Eisen als Vergleichselement wählt, in Form einer Elektrode.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 362—363 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Sibirischer geophysikal. Trust, Krasnojarsk. O. Gautsch

Über eine aktivierungsanalytische Methode zur Berylliumbestimmung in Roherz und hydrometallurgischen Produkten berichtet H. B. Mežiborskaja[1]. Die Autorin beschreibt in Einzelheiten eine Neukonstruktion der Bestrahlungseinrichtung, in der ^{124}Sb als γ-Quelle zur Erzeugung von Photoneutronen verwendet wird. Es wird festgestellt, daß die die Analyse störende Selbstabsorption der Photoneutronen durch geschickte Wahl der Probeneinwaagen- und -dicken sowie durch die Verwendung geeigneter Standardproben weitgehend wettgemacht werden kann. Der Analysenfehler kann zwischen 10 und 15% liegen, wenn die Probe andere Komponenten mit hohen Einfangsquerschnitten enthält. Im allgemeinen beträgt er 5—6%, bei einer Nullrate von 1 Imp/min, und wenn die Probe keinen zu großen Bor- oder Lithiumgehalt aufweist.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 281—286 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) O. Gautsch

Die komplexometrische Bestimmung von Calcium neben größeren Mengen Aluminium in Flußspat beschreibt M. A. Popov[1]. 0,25 g der Probe werden mit 8 ml 10%iger Essigsäure (zur Abtrennung der Carbonate) behandelt und mit 30 ml

kaltem Wasser gewaschen. Dann löst man in 20 ml 8%iger neutraler Aluminiumchloridlösung und filtriert in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben. Das Filtrat wird mit Wasser auf 120—150 ml verdünnt und mit 15 ml Glycerin-Wasser (1:1) oder 10 ml 15%iger Saccharoselösung und 2—3 Tr. 0,2%iger Indigocarminlösung versetzt. Dann neutralisiert man mit 20%iger Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion und fügt 3—5 ml davon im Überschuß zu. Zu der alkalischen Lösung gibt man 1—3 Tr. 10%iger Natriumsulfitlösung und 5—7 Tr. Indicatorlösung [0,5 g saures „Chromdunkelblau" in 25 ml Ammoniak (D 0,91) gelöst und mit Äthanol auf 125 ml gebracht] und titriert das Calcium mit 0,04 m ÄDTA-Lösung. Da die Calciumverluste (wegen dessen Löslichkeit in Essigsäure und Waschwasser) etwa 0,35% CaF_2 entsprechen, muß eine Korrektur angebracht werden. Die Analysenwerte zeigen im Bereich von 2,2—110,4 mg Ca Abweichungen vom Sollwert von höchstens 0,1 mg Ca.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 540—542 (1960) [Russisch]. Zentrallabor. d. geolog. Verw. Novosibirsk (UdSSR). H. Wunderlich

Die komplexometrische Bestimmung von Zink in Erzen mit Xylenolorange als Indicator beschreiben W. Hiratsuka und K. Kashikawa[1]. Kupfer wird mit Thiosulfat ohne Abtrennung maskiert; Blei wird mit Schwefelsäure entfernt; Eisen, Aluminium, Mangan und Wismut werden mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Ammoniumperoxydisulfat gefällt. Vorhandenes Cadmium muß als Sulfid abgetrennt werden. Calcium, Magnesium, Arsen und Antimon stören nicht. Die zinkhaltige Lösung wird auf p_H 5 gepuffert und bei Zimmertemperatur bis zum Farbumschlag Rosa—Gelb titriert. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt etwa 4 Std. Die Ergebnisse sind befriedigend.

[1] Jap. Analyst **9**, 499—503 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Akenobe Mine, Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd. (Japan). E. Bankmann

Die polarographische Bestimmung von Spuren Europium in Mineralien und Erzen führen V. T. Athavale, R. G. Dhaneswar und M. M. Mehta[1] in 0,1 m Ammoniumchloridlösung ohne Abtrennung von den anderen Seltenen Erden durch. Das Halbstufenpotential, entsprechend der Reduktion von Eu^{III} zu Eu^{II} beträgt —0,67 V. Die Halbstufenpotentiale der beiden anderen Seltenen Erden, die ebenfalls zur 2wertigen Form reduziert werden, Samarium und Ytterbium, liegen deutlich verschieden bei —1,80 bzw. —1,17 V. In Erzen und Mineralien können 10 ppm Eu mit einer Abweichung von weniger als 5% ermittelt werden. Größere Mengen Blei müssen durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden. — *Ausführung.* Aus 0,5—2 g der Probe isoliert man die Seltenen Erden in üblicher Weise, verglüht bei 600° C zu den Oxiden und löst in möglichst wenig Salzsäure. Man dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, nimmt mit 2,5 ml 1 m Ammoniumchloridlösung auf, verdünnt im Meßkolben auf 25 ml und führt damit die polarographische Messung durch. Mit Lösungen von 25—200 µg Eu in 25 ml 0,1 m NH_4Cl-Lösung wird eine Eichkurve aufgenommen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 71—73 (1960). Anal. Div., Atomic Energy Establ. Trombay, Bombay (Indien). G. Denk

Über die Abtrennung kleiner Mengen Uran durch Extraktion berichten V. Pfeifer und F. Hecht[1]. Das Probematerial (*Silicatgestein, Phosphorit, Kohlenasche* usw.) wird nach einem geeigneten Verfahren (Carbonatschmelze, Abrauchen mit HF-HNO_3) aufgeschlossen, zur Trockne eingedampft und mit verd. Salpetersäure wieder aufgenommen. Zur Entfernung von Wolfram und Molybdän wird mehrmals mit einer 0,25%igen Lösung von α-Benzoinoxim in Chloroform aus-

geschüttelt. Aus der wäßrigen Phase läßt sich nach Zusatz von 25 ml gesätt. Ammoniumnitratlösung (als Aussalzmittel) das Uran mit einer Lösung von 50 ml Tributylphosphat in 250 ml Cyclohexan extrahieren. An seine Rückextraktion mit 25 ml 10%iger Ammoniumcarbonatlösung schließt sich eine zweite TBP-Extraktion an; aus der organischen Phase wird Uran wieder mit 1 n Oxalsäure rückextrahiert und die wäßrige Lösung im Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Zur polarographischen Bestimmung wird ein aliquoter, nicht über 5 μg U enthaltender Teil der Lösung in einer Quarzschale eingedampft, die Oxalsäure vorsichtig absublimiert, die Reste an organischer Substanz verglüht und der Rückstand mit HCl-HNO_3 abgeraucht. Nach Lösen in 10 ml 0,01 n Salpetersäure wird die katalytische Nitratwelle bei $-0{,}5$ V beginnend mit 2 V Brückenspannung mit einem Sargent-Polarographen (Modell XXI) aufgenommen. Die Methode erlaubt die Bestimmung von 10 μg U mit einem Fehler von $\pm$ 3% neben 0,5 mg Th; 1 mg Cu; 3 mg Mo, V; 100 mg Ca, Zn, PO_4^{3-}; 250 mg Al, Cr und 500 mg Fe, SO_4^{2-}. Die Ergebnisse der Analyse einiger Substanzen mit U-Gehalten zwischen 4,5 und 380 ppm werden angegeben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 378—389. Analyt. chem. Inst., Univ. Wien.
K. H. Neeb

Zur Kieselsäurebestimmung in Silicatgesteinen und Mineralien scheiden P. G. Jeffery und A. D. Wilson[1] den größten Teil der Kieselsäure durch Verdampfen mit Salzsäure ab, wägen, verflüchtigen durch Flußsäure und wägen wieder; die im Filtrat verbleibenden Reste bestimmen sie photometrisch durch eine Molybdänblaureaktion. Diese folgt dem Beer-Lambert-Gesetz, der unbeständigere gelbe Molybdänsilicat-Komplex dagegen nicht. Bei der bevorzugten Wellenlänge stören kleinere Mengen Eisen die Bestimmung nicht; Titan stört dann, wenn sein Gehalt mehr als 5% des Gesteins beträgt. Bei $> 10\%$ P_2O_5-Gehalt kann die photometrische Bestimmung nicht mehr durchgeführt werden, auch Fluor darf nur in Spuren vorliegen. Störendes Eisen und Titan kann entfernt werden a) nach Milner und Woodhead: Man schüttelt die Probe mit einer 1%igen Lösung von Kupferron in Chloroform, dann mit reinem Chloroform und danach mit 20 ml n-Hexan durch; in 3 Testversuchen wurden bei 650 nm optische Dichten von 0,328, 0,330 und 0,335 für den Molybdänblaukomplex gefunden. Oder b) durch alkalische Schmelze: Das Material wird im Platintiegel zur Trockne eingedampft, mit Natriumcarbonat oder -hydroxyd geschmolzen, mit Wasser extrahiert, und der Fe/Ti-Niederschlag abfiltriert. — *Ausführung.* Man schmelzt 1 g des gepulverten Gesteins (70 mesh) mit 5 g Soda im Platintiegel, zersetzt die Schmelze mit Wasser, säuert mit konz. Salzsäure (10 ml Überschuß) an und dampft zur Trockne ein; wenn der Rückstand vollständig trocken ist (Farbe hellgelb), gibt man weitere 10 ml konz. Salzsäure und genügend Wasser zu und filtriert das SiO_2 ab. Dieses bestimmt man nach dem Auswaschen mit heißem Wasser durch Verbrennung und Gewichtsverlustbestimmung nach Verdampfen mit Flußsäure und Schwefelsäure auf übliche Weise. Filtrat und Waschwasser, die zusammen noch 2—8 mg SiO_2 enthalten, verdünnt man auf 200 ml, pipettiert davon 5 ml ab und verdünnt diese auf 15 ml. Diese Probe versetzt man mit 1 ml Ammoniummolybdatlösung (10%ige Lösung in 1 n Ammoniak), läßt genau 10 min stehen, fügt dann 5 ml 10%ige Oxalsäurelösung und danach 2 ml des Reduktionsmittels zu. Nach Verdünnen auf 100 ml und 30—60 min Stehen mißt man die optische Dichte der Lösung in 2 cm-Zellen bei 650 nm spektrophotometrisch. — *Reduktionsmittel.* 0,15 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure, 0,7 g wasserfreies Natriumsulfit und 9 g Natriummetabisulfit in 100 ml Wasser.

[1] Analyst **85**, 478—486 (1960). Geological Survey and Museum, Lab. of Govern. Chemist London (England). Liselott Johannsen

Verschiedene Methoden zur Bestimmung geringer Gehalte an Niob und Tantal in Mineralien haben V. S. Bykova und V. I. Skrižinskaja[1] einer kritischen Prüfung unterzogen und geben deren Genauigkeit, Erfassungsgrenzen, Zeitbedarf und etwaige Störquellen an. Dabei werden erörtert die Rhodanid-, Dimethylfluoron-, Pyrogallol-, Pyrogallol-Tannin- und die Tannin-Rhodanid-Methode. Wegen der vielen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 523—529 (1960) [Russisch]. Allunionsinst. f. Geologie (UdSSR). H. Wunderlich

Eine einfache Methode zur Bestimmung von „zweiwertigem Eisen" in der Gesteins- und Mineralanalyse, d. h. also die *Bestimmung eines Sauerstoffunterschusses bzw. -überschusses* beschreibt C. O. Ingamells[1]. Die Methode beruht auf der Stabilität von zwei- und dreiwertigem Mangan in einem Gemisch aus Phosphorsäure-Pyrophosphat in einem weiten Temperaturbereich. Dem Gemisch ist ein großer Überschuß an Mangan(II)-sulfat zugesetzt, seine Herstellung ist ausführlich beschrieben. Viele Silicate und Oxide lösen sich darin. Bei einem Sauerstoffüberschuß in der zu untersuchenden Probe wird das gebildete Mn^{III} einfach mit Eisen(II)-lösung und Bariumdiphenylaminsulfonat als Indicator titriert. Bei der Bestimmung eines „Unterschusses" wird dem Gemisch vor dem Lösen der Analysenprobe eine gemessene Menge Oxydationsmittel (Permanganat oder auch Dichromat) zugefügt und der verbleibende Überschuß als Mangan(III) wie zuvor mit Eisen(II) zurücktitriert. Das Verfahren ist in vielen Fällen anwendbar, bei denen die üblichen Methoden versagen oder unbefriedigende Ergebnisse liefern. Probenmengen von 100 mg reichen meist aus. Das Material muß feingepulvert (115 mesh, *Chromit* 325 mesh) sein. Luftoxydation tritt nicht auf. Störungen und andere Einzelheiten mögen im Original nachgesehen werden. Die mitgeteilten Beleganalysen sind gut. — *Arbeitsweise.* Man mischt 20 ml 85%ige Phosphorsäure, 5 ml $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$-Lösung (200 g/200 ml) sowie ungefähr 0,5 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und erhitzt langsam, bis das Wasser ausgetrieben und überschüssiges Chromat zerstört ist (250° C). Dann läßt man abkühlen, gibt 2 ml Wasser zu sowie 1 ml $MnSO_4 \cdot H_2O$-Lösung (100 g/100 ml) und nach gründlichem Mischen genügend 0,1 n $KMnO_4$-Lösung, um das Fe^{II} zu oxydieren. Statt $KMnO_4$ kann auch $K_2Cr_2O_7$ verwendet werden. Überschüssiges Wasser wird abgedampft. Dann gibt man 0,2—0,5 (gegebenenfalls bis 1) g Probe hinzu, erhitzt bis zur Beendigung der Reaktion (bei Chromit 300° C), läßt abkühlen, fügt 5 ml kaltes Wasser zu, verdünnt bis auf einen Gehalt von 20% Phosphorsäure, kühlt und titriert mit 0,01 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung mit 1—2 Tr. 0,2%iger Bariumdiphenylaminsulfonatlösung als Indicator (kurz vor dem Endpunkt zusetzen). Ebenso wird ein Blindwert bestimmt.

[1] Talanta (London) **4**, 268—273 (1960). Mineral Const. Lab., Pennsylvania State Univ., University Park (USA). E. Bankmann

Die Abtrennung des Kobalts aus seinen Legierungen und Erzen mit 1-Nitroso-2-naphthol kann nach E. Cogan[1] bei p_H 3,5—4 durchgeführt werden. Eisen wird als Citratkomplex in Lösung gehalten. Der Kobaltniederschlag wird in Chloroform gelöst. Nach dem Eindampfen der Lösung wird die organische Substanz mit einer Mischung aus Perchlorsäure und Schwefelsäure zerstört und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. In der Lösung wird Kobalt colorimetrisch mit Nitroso-R-Salz bestimmt. — *Ausführung.* Man löst 0,5 g der Probe unter Erwärmen mit 15 ml Salzsäure, 5 ml Salpetersäure und 1 ml Flußsäure, dampft zur Trockne ein, nimmt mit 10 ml Salzsäure (1:2) auf und dampft noch einmal ein. Den Rückstand nimmt man wieder mit 10 ml Salzsäure (1:2) auf, filtriert in einen 100 ml-Meßkolben und

füllt zur Marke auf. Zu einem aliquoten Teil dieser Lösung mit etwa 0,5—1,5 mg Co, höchstens 2,5 mg, gibt man 10 ml Salzsäure (1:2) und 20 ml Ammoniumcitratlösung (250 g Citronensäure in 50 ml Wasser werden mit etwa 250 ml Ammoniak genau neutralisiert) und verdünnt auf 100 ml. Die Lösung, deren p_H-Wert 3,5—4 betragen soll, erhitzt man zum Sieden und fügt 25 ml einer Lösung von 1-Nitroso-2-naphthol (1,5 g + 10 ml 5 n Natronlauge im Liter) hinzu. Nach 2 Std, wobei man gelegentlich umrührt, schüttelt man die Fällung 3mal mit je 25 ml Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit etwa 5 ml Wasser, filtriert durch ein trockenes Filter und dampft zur Trockne ein. Nach dem Abkühlen gibt man unter Umrühren 1 ml Schwefelsäure und 1 ml Perchlorsäure hinzu und dampft wieder zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 25 ml Wasser auf, verdünnt im Meßkolben auf 100 ml, pipettiert 10 ml dieser Lösung mit höchstens 0,12 mg Co in einen 50 ml-Meßkolben, verdünnt mit Wasser, gibt 5 ml Natriumacetatlösung (500 g/l) und nach dem Umschütteln 2 ml Nitroso R-Salzlösung (7,5 g/l) hinzu, kocht 1—2 min, versetzt mit 5 ml Salpetersäure (1:2) und kocht wieder 2 min. Nach dem Auffüllen zur Marke mißt man die Extinktion bei 525 nm. Die Färbung ist 2 Std beständig. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 973—975 (1960). Albany Metallurgy Res. Center, Albany, Ore. (USA). G. Denk

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium in Calciummolybdat gibt N. M. Rachmilevič[1] folgende *Arbeitsvorschrift*. Man löst 0,5 g Calciummolybdat in 25 ml konz. Salzsäure, unter gelindem Erwärmen. Nach dem Verdünnen auf 250 ml entnimmt man 50 ml, verdünnt auf 150 ml und versetzt mit 2—3 Tr. Indigocarmin (0,25 g in 100 ml 25%igem Äthanol), 20%iger NaOH bis zur Gelbfärbung und 0,1—0,15 g Murexid. Danach titriert man mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur Violettfärbung. Elemente, die mit ÄDTA Komplexe bilden, dürfen nicht anwesend sein. Die Analyse dauert 15—20 min, und die Genauigkeit ist mit der bei der permanganometrischen Methode erreichten vergleichbar.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 717 (1960) [Russisch]. Anreicherungswerk Skopinsk. O. Gautsch

Stickstoff in Bornitrid. J. D. Cosgrove und E. C. Shears[1] modifizieren den Kjeldahl- und den Ätzalkaliaufschluß, wie sie bisher für die Analyse von Hochtemperaturbornitrid verwendet worden sind[2–4]. a) Beim üblichen *Kjeldahl-Aufschluß* mit 98%iger Schwefelsäure und Selenkatalysator im Bombenrohr bei 400° C bleibt ein unaufgeschlossener Rückstand zurück, wird hingegen 80%ige Schwefelsäure ohne Katalysator eingesetzt, erhält man eine klare Lösung. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Bornitrid werden in einem Carius-Aufschlußrohr mit 6 ml 80%iger Schwefelsäure überschichtet. Beim Einfüllen der Substanz und der Säure ist darauf zu achten, daß nichts an der Wand des Rohres hängen bleibt. Nach dem Abschmelzen erwärmt man innerhalb von 2 Std auf 320° C und hält diese Temperatur 8 Std lang. Nach dem Abkühlen wird das Rohr geöffnet und der Inhalt in den Kolben einer Destillationsapparatur gespült; man verdünnt mit Wasser auf 250 ml, setzt 30 ml 45%ige Natronlauge zu und destilliert das Ammoniak in 80 ml 4%ige Borsäurelösung, bis 120 ml Destillat übergegangen sind. Man titriert mit 0,25 n Salzsäure gegen Methylorange. Eine Blindbestimmung wird durchgeführt und der oben erhaltene Wert daraufhin korrigiert. — b) Beim *Ätzalkaliaufschluß* wird granuliertes Lithiumhydroxydmonohydrat verwendet, das ein Entweichen des Ammoniaks ohne lästiges Schäumen gewährleistet. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Bornitrid werden in einem Silbertiegelchen (20 mm breit, 40 mm hoch) auf 1 g Lithiumhydroxyd geschichtet und anschließend mit weiteren 2 g Lithiumhydroxid überdeckt. Man setzt das Tiegelchen in ein Reagensglas (55 × 150 mm) und setzt einen Schliff auf, der mit

einem Stickstoffeinlaßrohr, das bis zur Mitte des Reagensglases hineinragt, und einem nach unten gebogenen Rohr, das in ein 200 ml-Becherglas eintaucht, versehen ist. Als Auffangflüssigkeit dienen 50 ml 2%ige Borsäurelösung (+ 2 Tr. Methylorange). Die Apparatur wird mit Stickstoff 5 min ausgespült (2 Blasen/sec), dann heizt man mit Hilfe eines Sandbades auf 500—550° C hoch. Nach 30 min titriert man mit 0,25 n Salzsäure und wiederholt die Titration in Abständen von 10 min, bis kein Säureverbrauch mehr festgestellt wird. — Der Vorteil des Ätzalkaliaufschlusses ist der, daß mit einer Probe sowohl Stickstoff als auch Bor (im Rückstand) als Borsäure bestimmt werden kann.

[1] Analyst **85**, 448—449 (1960). Borax Consolidated Ltd., Cox Lane, Chessington, Surrey (England). — [2] FINDLAY, G., u. G. FETTERLEY: Americ. Ceram. Soc. Bull. **31**, 141 (1952). — [3] STAEHLER, A., u. J. J. ELBERT: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2060 (1913). — [4] SBORGI, U.: Atti Ist. Veneto **74**, 2077 (1915).

R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH

Geringe Mengen Wasser in Flußsäure bestimmen R. UKAZI und I. KAGEYAMA[1] durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit in einer Zelle aus Polytrifluorchloräthylen. Bei —15° C besteht zwischen dem Wassergehalt und der Leitfähigkeit die Beziehung: log Gew.-% H_2O = 1,808 — 1,528 · log R, wobei R den spezifischen Widerstand in Ω angibt. R ändert sich mit der Temperatur nach der Gleichung: $R_{-15} = R_t/(0{,}937 - 4{,}02 \cdot 10^{-3}\, t + 1{,}01 \cdot 10^{-4} \cdot t^2)$ (t = Temp. in °C). Enthält die Lösung auch noch Schwefelsäure, so gilt bei —15° C bis zu einer Konzentration von 5% Schwefelsäure: log R = log (15,2 — 0,43 · S) — 0,65 · log Gew.-% H_2O. S bedeutet die Konzentration an Schwefelsäure in Gew.-%.

[1] Jap. Analyst **9**, 604—608 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Osaka Kinzoku Kogyo Co., Ltd. (Japan). G. DENK

Kupfer in Düngemitteln bestimmen H. J. WEBB und L. E. NANCE[1] colorimetrisch mit *2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin*. Die nach Reduktion mit Hydroxylammoniumchlorid entstehende gelbe Lösung eines Kupfer(I)-komplexes ist beliebig lange beständig. Die Reaktion ist sehr spezifisch; bis zu 0,4 mg Calcium, Kalium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Ammonium, Zink, Borat und Eisen stören nicht. Der Einfluß von Beryllium wird durch Hydroxylammoniumchlorid und Natriumcitrat ausgeschaltet. Sulfid, Perjodat, Nitrit, Thiocyanat und Cyanoferrat(III) stören. — *Ausführung.* 2,5 g des Düngers erhitzt man mit 10 ml Salpetersäure und 7 ml Schwefelsäure, bis weiße Dämpfe entweichen. Ist die Lösung durch organische Produkte dunkel gefärbt, so gibt man mehr Salpetersäure hinzu und erhitzt weiter. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 100 ml Wasser, neutralisiert mit Ammoniak gegen Kongorot und verdünnt im Meßkolben auf 250 ml. Einen aliquoten Teil der Lösung mit höchstens 0,4 mg Cu versetzt man mit 5 ml 10%iger Hydroxylammoniumchloridlösung, 10 ml 30%iger Natriumcitratlösung und 10 ml einer 0,1%igen Lösung von 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin in 95%igem Alkohol. Die Lösung schüttelt man zweimal mit 10 ml und einmal mit 5 ml Chloroform aus (ist die Lösung dann noch gelb, so muß noch öfters extrahiert werden) und verdünnt die vereinigten Chloroformextrakte mit 95%igem Äthanol im Meßkolben auf 50 ml. Man mißt die Extinktion bei 454 nm und entnimmt die Werte einer Eichkurve. Das verwendete Wasser wird durch Ionenaustauscher gereinigt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 506—508 (1960). Agricult. Coll., Clemson, S.C. (USA). G. DENK

Die schnelle Bestimmung von Kalk in Schlacken des basischen Siemens-Martin-Ofens führt H. TANIHARA[1] komplexometrisch durch. 0,1 g Probegut wird in 5 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und 5 ml Salzsäure gelöst. Dann

fügt man 100 ml Wasser, 10 ml 4%ige Magnesiumchloridlösung und 15 ml 20%ige Natronlauge hinzu. Nach kurzem Warten stellt man den p_H-Wert auf 12,5 ein, setzt als Indicator 1-(2-Hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo)-2-hydroxy-3-naphtoesäure und 0,05 m ÄDTA-Lösung in geringem Überschuß zu, den man mit einer 0,05 m Calciumsalzlösung zurücktitriert. Die Bestimmung dauert 5—6 min.

[1] Jap. Analyst **9**, 572—574 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kawasaki Steel Corp., Fukiai Works (Japan). A. Stetter

Über Probleme der quantitativen Spektralanalyse von Silicatgläsern, besonders über den Einfluß der Wärmebehandlung, berichtet C. Matsumoto[1]. In mehreren Tabellen und Diagrammen erläutert der Verf. den Zusammenhang zwischen Änderungen der Intensitäten der Spektrallinien bei verschiedenen Temperaturen, wobei sowohl ein Einfluß auf die Linienintensität, auf das Intensitätsverhältnis des Analysenlinienpaares, als auch des Bezugslinienpaares festgestellt wird. Als Proben werden Flachglas, Borosilicatglas und Glas mit hohem SiO_2-Gehalt (Vycor) verwendet. Besonders wurde ein Effekt bei Na^+ als Wandler der Kristallstruktur im abgeschreckten und getemperten Flachglas festgestellt, ferner im Borosilicatglas eine Intensitätsänderung der Linien von Si^{4+}, B^{4+}, B^{3+} als „Netzwerkbildner" und Na^+ als Netzwerkwandler. Schließlich wurde festgestellt, daß die Anregungsenergie für Si im gesinterten Vycor-Glas größer ist als in porösem Borosilicatglas.

[1] Jap. Analyst **9**, 334—339 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ind. Res. Inst., Osaka Prefecture (Japan). L. J. Ottendorfer

Die Änderung der Intensität von Spektrallinien bei Unterschieden in der Kristallstruktur untersucht C. Matsumoto[1] bei Al_2O_3 und SiO_2, wo sie deutlich in Erscheinung tritt. Bei Funkenentladungen erkennt man Unterschiede der Struktur und der physikalischen Eigenschaften an den Linienintensitätsunterschieden, z. B. bei *porösem Glas*. Es unterscheiden sich *Quarz*, *Cristobalit* u. a. Formen. Diese Unterschiede verschwinden im Gleichstromdauerbogen.

In die vorhergehend geschilderte Untersuchung bezieht C. Matsumoto[2] auch noch *Kohlenstoff*, *Natronfeldspat* und *keramische Produkte* mit ein und findet, daß auch hierbei die Intensität der Spektrallinien sich mit der Kristallstruktur ändert. Man erkennt, daß Natrium und Lithium die Linienintensität in Feldspat und keramischen Produkten stärker beeinflussen als Silicium und Aluminium.

[1] Jap. Analyst **9**, 548—552 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ind. Res. Inst. Osaka (Japan). — [2] Jap. Analyst **9**, 553—556 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) G. Denk

Eine oxydimetrische Methode zur Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen von Vanadium in Gläsern beschreiben I. I. Kitajgorodskij und V. K. Frolov[1]. Verff. teilen die Vanadinglassorten in 3 Klassen ein, die enthalten: 1. $V_2O_5 + V_2O_4$; 2. $V_2O_4 + V_2O_3$; 3. $V_2O_3 + VO$. Zur Voruntersuchung werden 1—5 g der feingemahlenen Probe unter Erwärmen in 100—300 ml Schwefelsäure/Phosphorsäure [150 ml Wasser, 75 ml konz. Schwefelsäure (D 1,85), 75 ml Phosphorsäure (D 1,65)] gelöst. Nach Erkalten versetzt man einen Teil der Lösung mit 4—6 Tr. einer 0,2%igen Phenylanthranilsäurelösung(I). Färbt sich die Lösung intensiv rotviolett, so liegt ein Glas der 1. Gruppe vor. Gläser der 2. oder 3. Gruppe liegen vor, wenn die schwefelsaure Lösung (ohne Indicatorzusatz) blau bzw. schwachgrünlich gefärbt ist. Von den 4 Wertigkeitsstufen des Vanadiums können nur 3 quantitativ erfaßt werden. Vanadium(II) läßt sich nicht bestimmen. — *Zur Analyse von Gläsern der 1. Gruppe* werden 1—5 g der Probe im Achatmörser zu einem feinen Puder verrieben und in 225 ml 48%iger Schwefelsäure 30—60 min

ungefähr zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird durch einen Filtertiegel (Nr. 3) filtriert und der Rückstand 3—4mal mit 30—40 ml heißer Schwefelsäure (48%ig) gewaschen. Zur Prüfung auf Abwesenheit von Vanadium wird der Rückstand mit 100—150 ml der Schwefelsäure versetzt und 20 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 50—70° C gibt man einige Tropfen 0,05 n Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung hinzu und kocht nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure (1:3) bis zur Entfärbung der Lösung. Versetzt man nach Abkühlen mit 4—6 Tr. I, so darf keine Rotfärbung auftreten. — Die filtrierte Lösung, welche 4- und 5wertiges Vanadium enthält, wird auf 500 ml aufgefüllt. 50—100 ml der Auffüllung werden bei 60—70° C mit 0,05 n $KMnO_4$-Lösung titriert und daraus der Gehalt an V_2O_4 berechnet. Dann versetzt man die austitrierte Lösung mit 3—6 Tr. Salzsäure (1:2) und verkocht den Permanganatüberschuß. Zur abgekühlten Lösung gibt man dann 10 ml Phosphorsäure (D 1,65) sowie 5—6 Tr. I und bestimmt den Gesamtgehalt an Vanadium durch Titration mit 0,05 n Eisenammonsulfatlösung. (Man kann auch umgekehrt verfahren und zuerst den Gehalt an V^V, dann die Gesamtmenge Vanadium bestimmen und V^{IV} aus der Differenz berechnen.) Zur *Analyse von Gläsern der 2. Gruppe* werden 1—5 g der puderfeinen Probe mit 200 ml des Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisches unter Erwärmen 30—60 min behandelt. Dann dekantiert man vorsichtig ab, filtriert durch ein Blaubandfilter und erhitzt den Rückstand erneut mit 100 ml des Säuregemisches 20 bis 30 min usw. Diese Operationen werden solange wiederholt, bis die Lösung nicht mehr grün gefärbt wird, danach wiederholt man vorsichtshalber die Behandlung noch 2mal und wäscht das Filter 2mal mit dem Säuregemisch und 2mal mit Wasser. Die vereinigten Lösungen enthalten jetzt alles 4wertige Vanadium und einen Teil des 3wertigen. Man füllt auf 1000 ml auf und bestimmt die Menge des gelösten V_2O_3 durch Titration (in der Kälte) mit 0,005 n-Ammoniumvanadatlösung. Durch Titration mit Permanganat wird der Gehalt V_2O_4 ermittelt. Der unlösliche Rückstand wird im Sauerstoffstrom in Porzellanschiffchen auf 580° C erhitzt und nach Erkalten mit 250 ml 48%iger Schwefelsäure in der Hitze aufgeschlossen und analysiert, wie für Gruppe 1 beschrieben. Der so gefundene Vanadiumgesamtgehalt wird dann auf V_2O_3 umgerechnet und zu dem in der Lösung gefundenen V_2O_3-Gehalt addiert. — Bei der Analyse der Gruppe 1 stört Eisen nicht, muß dagegen bei Gläsern der Gruppe 2 in vernachlässigbarer Menge vorliegen. Die an einigen Gläsern durchgeführten Analysen ergaben relative Fehler von + 0,26 bis —0,46%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 418—422 (1960) [Russisch]. Mendeleev-Inst. f. chem. Technol., Moskau (UdSSR). H. WUNDERLICH

Zur Mikrobestimmung von Sulfat in Silicaten schließen W. GEILMANN und G. TÖLG[1] mit Flußsäure und Perchlorsäure auf, reduzieren mit einem Gemisch aus Jodwasserstoff, unterphosphoriger Säure und Salzsäure, fangen den entweichenden Schwefelwasserstoff in Natronlauge auf und titrieren mit Cadmiumchloridlösung gegen Dithizon als Indicator. Um beim Aufschluß Verluste an Sulfat zu vermeiden, wird bei kalkarmen Silicaten Calciumchlorid oder -perchlorat zugegeben. Enthält das Silicat $BaSO_4$, so muß ein Alkalicarbonataufschluß durchgeführt werden. Neben Silicaten, wie *Gläsern, Aschen, Schlacken* und *Zementen* kann das Verfahren auch für die Sulfatbestimmung in *Alkali-* und *Erdalkalicarbonaten, -phosphaten, -boraten* und *-chloriden* angewandt werden. Säurelösliche Substanzen werden direkt mit der Reduktionslösung behandelt. — *Ausführung.* Bis zu 20 mg Einwaage versetzt man im Platintiegel mit 0,25 ml 70%iger Perchlorsäure und 1 ml 40%iger Flußsäure. Bei Einwaagen bis 100 mg verwendet man die doppelten Mengen und bei noch größeren Einwaagen steigert man die

Säuremengen entsprechend. Man dampft bei 130° C SiF_4 und HF weitgehend ab und raucht bei 180° C die Hauptmenge der Perchlorsäure ab. Nach dem Abkühlen nimmt man unter Erwärmen mit 1—2 ml Wasser auf und bringt das Gemisch, einschließlich des Bodenkörpers ($CaSO_4$ oder $BaSO_4$) in ein Kölbchen, welches über einen Rückflußkühler mit der Vorlage verbunden ist und mit einem Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehen ist. Man spült mit insgesamt 2—3 ml Wasser nach, leitet dann H_2 hindurch, läßt 2—3 ml Reduktionslösung (siehe unten) zutropfen und kocht 15—20 min. Der Schwefelwasserstoff wird je nach Menge (0—500 μg S) in 0,5—3 ml 2 n Natronlauge, die mit 0,05%iger Lösung von Dithizon in Aceton gelb gefärbt ist, aufgefangen. Unter weiterem Kochen titriert man mit 0,0002—0,01 m $CdCl_2$-Lösung (dargestellt aus metallischem Cd) aus einer 2 ml-Bürette, die auf das Absorptionsgefäß aufgesetzt ist, bis zum Umschlag nach Rot. Die Farbe muß mehrere Minuten bestehen bleiben. Es sollen nicht mehr als 2 ml Maßlösung verbraucht werden. Bei den sehr verdünnten $CdCl_2$-Lösungen ist der Indicatorfehler zu berücksichtigen. — *Zur Reinigung der Flußsäure* schüttelt man 200 ml mit 2—3 g $BaCO_3$, dekantiert nach einigen Stunden und destilliert. Perchlorsäure reinigt man durch Destillation über Bariumperchlorat. Wasser wird über Bariumchlorid destilliert. — *Zur Darstellung der Reduktionslösung* kocht man 55 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,7), 35 ml konz. Salzsäure und 10 ml 50%ige unterphosphorige Säure 30 min am Rückflußkühler unter Durchleiten von H_2. Die Lösung kann in brauner Flasche mehrere Monate aufbewahrt werden.

[1] Glastechn. Ber. **33**, 332—338 (1960). Inst. anorgan. analyt. Chem., Univ. Mainz. G. Denk

Eine potentiometrische Methode der Ammoniakbestimmung in ammoniakalischem Kupferelektrolyt beschreiben N. A. Marčenko und V. F. Sitjuk[1]. Das freie, nicht komplex an Kupfer gebundene Ammoniak, wird durch Kompensationstitration mit Salzsäure mit einem Fehler von weniger als 1% bestimmt, wobei als Bezugselektrode eine gesätt. Kalomelzelle dient. Als Indicatorelektrode verwendet man in Abwesenheit von Nickel Kupfer, welches bei kleinsten Salzsäureüberschuß sofort auf die durch Aufspaltung des Kupferkomplexes entstehenden Kupferionen reagiert. Die Anwesenheit von Nickel in der Lösung erfordert eine mit Nickel überzogene Kupferelektrode als Indicator. Bei der Titration von 10 ml Elektrolyt (enthaltend 50—100 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 40 g $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, 30 g $(NH_4)_2SO_4$ und 180 ml 25%iges Ammoniak im Liter) mit 5 n Salzsäure weisen die Titrationskurven mehrere „peaks" auf, die dem stufenweisen Abbau der Kupferkomplexe entsprechen. Aus dem Säureverbrauch bis zum ersten Peak wird der Gehalt an freiem Ammoniak berechnet.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 793—795 (1960) [Russisch]. Polytechn. Inst., Charkov. O. Gautsch

Die Bestimmung geringer Mengen Thioharnstoff in Kupferelektrolyten führt V. I. Ginzburg[1] an rotierenden Platinelektroden auf Grund der direkten Polarographie durch. Er beschreibt die mit verschiedenen Grundelektrolyten erhaltenen anodischen Polarogramme und stellt fest, daß zur Bestimmung von Thioharnstoff in kupferhaltigen Elektrolyten die Platinelektrode mehrmals zwischen 0,6 und 1,3 V anodisch polarisiert werden muß, um unter anderem auch eine Potentialstabilität zu erhalten. Die Kurven werden mit einer Geschwindigkeit von 3—10 mV/sec aufgenommen und ermöglichen eine Bestimmung von mehr als $1 \cdot 10^{-5}$ m Thioharnstoff mit einem Fehler von 4—8%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 355—358 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
O. Gautsch

Den Reinheitsgrad von Titantetrachlorid bestimmen D. T. Tsekhovol'skaja, T. A. Zavaritskaja, G. S. Denisov und V. M. Chulanovskij[1] durch Infrarotspektroskopie im Gebiet zwischen 700 und 3600 cm^{-1} (IKS-6-, IKS-12- und Perkin-Elmer 12 B-Einstrahlspektrometer; Lithiumfluorid- bzw. Kochsalzkristall). In einer Tabelle sind die Daten für die untersuchten Verunreinigungen (HCl, $TiOCl_2$, $VOCl_3$, $COCl_2$, C_6Cl_6, $CHCl_2COCl$, CCl_3COCl, $CH_2ClCOCl$, CO_2) zusammengestellt. Die Beobachtung von Absorptionsbanden liefert auch den Hinweis, daß die Hydrolyse von Titantetrachlorid über Oxychloride als Zwischenstufe verläuft, was die Auffassung von Johannesen und Mitarb.[2] stützt. Während diese aber die drei Chloracetyle nicht nebeneinander nachweisen konnten, gelingt es den Verff., die Spektren der Mono- und der Di-Verbindung aufzulösen. Die Analysenfehler überschreiten 8—10% nicht.

[1] Spectrochim. Acta **16**, 547—550 (1960). Physikal. Inst., Univ. Leningrad (UdSSR). — [2] Johannesen, R. B., C. L. Gordon, J. E. Stewart u. R. Gilchrist: J. Res. Nat. Bur. Standards **53**, 197 (1954). S. Eckhard

Die spektrographische Bestimmung von Calcium und Magnesium in den Elektrolytschmelzen zur Aluminiumherstellung beschreibt I. L. Reznikov[1]. Die genauesten Ergebnisse (Streubereich: ± 11,4%; Abweichung von chemisch bestimmten Werten: — 1,8%) erhält man, wenn das „Kryolithverhältnis" K = Mol NaF/Mol AlF_3 Werte zwischen 2,5 und 2,7 annimmt. Verf. erzielt dies dadurch, daß der Probe entsprechende Mengen AlF_3 oder NaF zugesetzt und mit der Probe zusammen umgeschmolzen werden. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert und zur Analyse in die Bohrung (3—3,5 mm ⌀, Tiefe 3—4 mm) einer Aluminiumelektrode gegeben. Das Abfunken wird mehrfach unterbrochen, um die Elektrode neu mit Probematerial zu füllen. Zur Auswertung gelangen die Linien: Mg II 2798,06, Mg II 2790,79 und Ca II 3179,33 Å. Vergleichslinie: Na I 3302, 33/99 Å. Konzentrationsbereich 1,5—10% CaF_2 bzw. MgF_2. Größere Graphitmengen in der Probe (> 2,5%) führen zu Überbefunden. Werden größere Proben gezogen, so besteht die Gefahr einer Entmischung durch Lunkerbildung während des Abkühlens, wodurch größere Streuungen auftreten (z. B. Randzone der erstarrten Probe (⌀ 20 cm): 0,4% CaF_2. 1,5% MgF_2, Kern: 1,2% CaF_2 und 1,7% MgF_2.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 570—574 (1960) [Russisch]. Aluminiumwerk Nadvoick (UdSSR). H. Wunderlich

Wasserspuren in Butan im ppm-Bereich lassen sich nach A. A. Carlstrom, C. F. Spencer und J. F. Johnson[1] gaschromatographisch bestimmen, wenn man sie zuvor in einem 30 cm langen, 6 mm weitem Kupferrohr, gefüllt mit 30% Polyäthylenglykol 200 auf Firebrick (20—30 mesh), bei 10° C anreichert. Nach dem Durchgang einer gemessenen Menge Butan wird das Wasser bei 90° C mit Helium in entgegengesetzter Richtung ausgetrieben und im Perkin-Elmer, Modell 154 B, mit der gleichen Säulenfüllung bestimmt (60 cm Länge, 80° C, 100 ml/min, Retentionszeit 11,5 min). Der Peak ist symmetrisch. Die Bestimmung wird durch andere Bestandteile des Butans nicht gestört. Sehr wichtig ist, daß alle Leitungen völlig trocken sind. Das erreicht man durch Ausspülen mit Helium oder Stickstoff, die an einer Linde-Molekularsieb 5 A-Kolonne, 60 cm lang, bei 20° C getrocknet sind. Die Eichung erfolgt mit wasserdampfgesättigter Luft. Die Ergebnisse sind befriedigend. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,2 ppm Wasser bei 10 l-Gasproben; sie läßt sich durch Anwendung größerer Gasmengen weiter herabsetzen. Die Methode ist ganz allgemein anwendbar.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1056 (1960). California Res. Corp., Richmond, Calif. (USA). E. Bankmann

Wasser und Anilin in Hydrazin können nach F. LALANNE[1] IR-spektroskopisch bestimmt werden. Zwei Verfahren werden für 0—7% Wasser und 0 bis 2,5% Anilin angegeben. Nach dem ersten bestimmt man in 12,5 mm-Küvetten die Absorption des Wassers bei 1,9 μ, die des Anilins in 0,1 mm Schichtdicke (Flußspatfenster) bei 6,5 und 6,66 μ. Die Differenz der Absorption bei diesen beiden Wellenlängen ist dem Anilingehalt proportional und unabhängig vom Wassergehalt. Eine Korrektur für die Wasserbestimmung in Abhängigkeit vom Anilingehalt ist nach diesem Verfahren notwendig. Die zweite Methode ist einfacher. Man mißt die Absorption in 0,1 mm-Küvetten von 6,4—7,4 μ, bestimmt Anilin wie oben und den Wassergehalt bei 7,15 μ. Die Absorption des Wassers bei 7,15 μ ist in den angegebenen Grenzen unabhängig vom Anilingehalt. Die Messungen wurden duchgeführt mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21. Die Vergleichsküvetten enthielten in allen Fällen reines Hydrazin.

[1] Chim. analytique **41**, 45—48 (1959). Office National Industriel de l'Azote (Frankreich). H. SPECKER

Die papierchromatographische (p-chr) Auftrennung und Bestimmung der durch Hydrolyse der Kohlenhydratfraktion von Holz entstehenden Monosaccharide Glucose (I), Galaktose (II), Mannose (III), Arabinose (IV) und Xylose (V) haben P. COLOMBO, D. CORBETTA, A. PIROTTA, G. RUFFINI und A. SARTORI[1] bearbeitet. — *Verfahren.* Man beschickt die Startlinie eines Bogens Whatman-Papier Nr. 1 von 22×46 cm Größe mittels einer Mikropipette mit je 2 μl der zu untersuchenden Lösung sowie mit gleichen Mengen Standardlösungen von I—V, die 2—10 μg der einzelnen Zucker/μl enthalten, trocknet an der Luft und entwickelt absteigend nach bekanntem Verfahren bei 20° C innerhalb von 18 Std für die qualitative bzw. 25 Std für die quantitative Bestimmung. Als Fließmittel verwendet man die obere Phase des frisch zubereiteten Systems Äthylacetat-Pyridin-Wasser (3,6:1:1,5), während man die untere Schicht für die Äquilibrierung der Chromatographierkammer benützt. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur besprüht man möglichst gleichmäßig mit einer Lösung von 2,5 g saurem Anilinpthalat (siehe unten) in 100 ml wassergesättigtem Butanol. Durch 5 min langes Trocknen in einem Ofen mit Luftzirkulation von 105 ± 1° C werden die Flecken sichtbar. Das Verhältnis der Laufstrecken der einzelnen Monosen gegenüber der von I (R_I) zeigt bei unterschiedlichen Entwicklungszeiten der P-chr kleine Differenzen, die nachfolgend zusammengestellt sind (Laufzeit 15 Std; 18 Std; 22 Std): für II: 0,79; 0,80; 0,80. III: 1,30; 1,30; 1,30. IV: 1,57; 1,62; 1,64. V: 2,01; 2,14; 2,18. Rhamnose: 3,16; 0,00; 4,30. Für die quantitative Bestimmung der Zucker mißt man mit Hilfe eines Photovolt-Densitometers, Modell 600, mit Blaufilter Wratten 49 die Farbdichte der Flecken aus und vergleicht sie mit den unter Anwendung standardisierter Lösungen aufgestellten Eichkurven (Tabelle im Original). — *Saures Anilinphthalat.* Man löst Phthalsäure in warmem Alkohol, gibt die äquivalente Menge Anilin zu, kristallisiert das beim Abkühlen ausfallende Salz aus Alkohol um und wäscht zuletzt mit Äther.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 343—350 (1960). Vita Meyer & Co., Res. Div., Milano (Italien). K. SÖLLNER

Kohle. N. V. ČUVJUROV[1] bestimmt die UV-Absorption in Steinkohlenextrakten und beurteilt so die *technologischen Eigenschaften der Kohle.* Er benutzt ein elektrisches Zweistrahlphotometer in Differenzschaltung. Durch ein Uviolglasfilter wird nahezu ausschließlich Hg 365 nm einer Quecksilberquarzlampe eingestrahlt. Ein weiteres Filter hinter den Küvetten unterdrückt die im sichtbaren Bereich liegende Fluorescenzstrahlung. 100 g Kohle, Korngröße < 0,05 mm wurden 5 min mit 50 ml

Lösungsmittel extrahiert (Thermostat). Bei systematischer Untersuchung von 500 verschiedenen Kohlenproben aus dem Don-Becken (Mittelcarbon) ergab sich, daß die Extinktion der methylalkoholischen Extrakte mit dem Gehalt der Kohlen an flüchtigen Bestandteilen stark zunimmt. Doch darf die Kohle nicht durch längeres Lagern an der Luft oxydiert sein. In dieser Weise bestimmt die Absorptionsanalyse richtig die Kohlensorte und bei gewissen leicht oxydierbaren Kohlen den Oxydationsgrad. Bei den CCl_4-Extrakten stellte sich für die meisten Kohlen eine Proportionalität zwischen Extinktion und Dicke der plastischen Schicht der Kohle heraus. Die Backfähigkeit der Kohle wird durch beginnende Oxydation stark beeinflußt. Durch künstliche Oxydation wurde ein Zusammenhang zwischen Backfähigkeit der Kohle und Extinktion des CCl_4-Extrakts hergestellt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 164—167 (1960) [Russisch]. „Artem"-Berginstitut, Dnjepropetrowsk. H.-J. Drewitz

Zink, Calcium und Blei in Schmierölzusätzen und Ölmischungen titrieren T. Kitamura und N. Hashimoto[1] direkt mit ÄDTA-Maßlösung gegen Eriochromschwarz T. Dazu wird die Probe in Benzol-Methylcellosolve gelöst. Bei der Calciumbestimmung fügt man der Lösung außerdem konz. Salzsäure zu und erhitzt 5 min auf dem Dampfbad. Nach dem Abkühlen versetzt man mit einem ÄDTA-Überschuß und titriert bei p_H 9—10 (Ammoniak) mit Magnesium zurück. Die gemeinsame Bestimmung der 3 Ionen nebeneinander ist ebenfalls möglich. Die Titration von Barium gelingt nicht; obendrein stört Barium bei der Calciumbestimmung. Die Methode ist schnell und genau.

[1] Jap. Analyst **9**, 486—489 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toa Nenryo Kogyo Co., Wakayama Raffinerie (Japan). E. Bankmann

Die Charakterisierung von Stickstoffverbindungen durch Acetylierung und nichtwäßrige Titration im Medium Essigsäure-Essigsäureanhydrid beschreiben S. W. Nicksic und S. H. Judd[1]. Durch selektive Acetylierung und Titration mit Perchlorsäure können *verschiedene basische Stickstoffverbindungen in Petroleum* ohne vorherige Abtrennung klassifiziert werden. Verbindungsgruppen wie *tertiäre, aromatische primäre und sekundäre sowie aliphatische primäre und sekundäre Amine* können voneinander unterschieden werden. Mischungen von bekannten Aminen lassen sich analysieren, nachdem die optimalen Acetylierungszeiten ermittelt worden sind. Für *Pyrrole, Diphenylamine* und *Amide* werden Bestimmungsmöglichkeiten diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 998—1002 (1960). California Res. Corp., Richmond, Calif. (USA). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Mercaptanen in Leichtölfraktionen empfehlen W. P. Hoogendonk und F. W. Porsche[1] die Extraktion der Mercaptane mit Kaliumisobutyrat, Aufnahme in Isooctan und Messung im Massenspektrometer der Consolidated, Modell 21—103, mit 9 V Ionisationsspannung. Bei dieser Arbeitsweise sind praktisch nur Parentpeaks vorhanden, was die Identifizierung sehr erleichtert. — *Arbeitsweise.* Eine 300—500 ml-Probe wird bei etwa — 7° C in einem Scheidetrichter von 1 Liter Inhalt mit 15 ml 6 n KOH-Lösung und 15 ml wäßriger 3 n Kaliumisobutyratlösung versetzt. Es wird 5 min geschüttelt und 2 Std absitzen gelassen. Die wäßrige Phase wird abgezogen, mit 1 ml Isooctan versetzt und nach und nach mit 20 ml konz. Salzsäure angesäuert. Das Volumen aus Mercaptanen, Isobuttersäure und Isooctan wird notiert und einige Mikroliter in das Eingangssystem des Massenspektrometers gebracht. Zur Eichung dienten Standard-Mercaptane des API. Als innerer Standard wird n-Propylmercaptan verwendet. Unter-

sucht werden Alkylmercaptane mit 1—7 Kohlenstoffatomen. Trotz großer Abweichungen der Empfindlichkeit konnten gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Völlige Nacheichung ist selten notwendig.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 941—942 (1960). Techn. Service Lab., Standard Oil Co. (Indiana) Whiting, Ind. (USA). J. RASCH

Einfache Analyse gesättigter Schmierölfraktionen. H. RÖSNER, M. WAGNER und E. HÜTTIG[1] entwickeln eine statistische Methode, die speziell für höhersiedende gesätt. Kohlenwasserstoffe gilt und der *n-d-M*-Methode gleichwertig ist. Die neue Methode erfordert lediglich die Bestimmung der Dichte und des Brechungsindexes. Sie gestattet die Ermittlung des Molekulargewichtes auf statistischer Grundlage. Ausgegangen wird vom $\left(n - \frac{d}{2}\right) - d$-Diagramm, in dem sich *Paraffin-Naphthenmischungen* in einer Schar von Geraden darstellen lassen. Verbindet man die Koordinatenpunkte von Substanzen mit gleicher Ringzahl, so erhält man ebenfalls Geraden, die sogenannten R_N-Linien[2,3]. Für diese R_N-Linien stellen die Verff. Funktionsgleichungen auf. Da sowohl die Richtungsfaktoren als auch die additiven Konstanten der Gleichungen in Abhängigkeit von der Ringzahl einen unstetigen Verlauf aufweisen, sind komplizierte Koordinatentransformationen und -retransformationen erforderlich. Für die Zahl der naphthenischen Ringe je mittleres Molekül wird folgende Gleichung gegeben:

$$R_N = \sqrt[0{,}345]{\frac{1{,}2816\left(n - \frac{d}{2} - 1{,}0568\right)}{n - \frac{d}{2} + 4{,}359 \cdot 10^{-2} \cdot d - 1{,}0885}}.$$

Die hiermit errechneten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der direkten Methode. Der Fehler einer Einzelmessung beträgt $\pm$ 0,05. Zur Vereinfachung wird für obige Gleichung ein Nomogramm entwickelt, aus welchem R_N abgelesen werden kann. — Zur Bestimmung der paraffinisch gebundenen C-Atome wird nach einem ähnlichen mathematischen Verfahrensgang folgende Gleichung ermittelt:

$$\log C_P = \frac{n - \frac{d}{2} + 0{,}0045\, d - 1{,}033}{-\,0{,}052\, d + 0{,}0564}.$$

Auch hier ist zur einfacheren Handhabung ein Nomogramm aufgestellt. Die Übereinstimmung der nach obiger Gleichung errechneten paraffinisch gebundenen C-Atome mit den Ergebnissen der direkten Analyse ist gut. Der mittlere Fehler einer Einzelmessung beträgt $\pm$ 0,28. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wird nachstehende Gleichung angegeben:

$$M = \sqrt[0{,}713 \cdot 10^{-2}]{\frac{n - \frac{d}{2} + 9{,}78 \cdot 10^{-2} \cdot d}{1{,}0804}}$$

und durch ein einfaches Nomogramm für den praktischen Gebrauch ergänzt. Die Abweichungen der rechnerisch ermittelten Molekulargewichte von den ebullioskopisch bestimmten betragen im Mittel $\pm$ 10 E bzw. $\pm$ 2—4% des jeweiligen Molekulargewichtes.

[1] Chem. Techn. **12**, 478—482 (1960). Forschungs- und Entwicklungsstelle, VEB Hydrierwerk Zeitz. — [2] HÜTTIG, E., G. KÜHNHANSS u. J. SAAGER: J. prakt. Chem. Heft 1—2 (1954). — [3] KÜHNHANSS, G., H. RÖSNER, E. HÜTTIG, M. WAGNER u. G. TISCHENDORF: Erdöl u. Kohle **10**, 372, 435 (1957). O. ABEL

Für die Äthylätherbestimmung neben Butadien, Acetaldehyd und Äthanol in den Kondensaten der Butadiensynthese nach LEBEDEV hat M. KUBÍNOVÁ[1] ein gaschromatographisches Verfahren entwickelt. — Die benutzte chromatographische Säule von 3 m Länge wird mit 32 g Füllung (Kieselgur „Světlofilter" mit 25 Gew.-% Dioctylphthalat als stationärer Phase) versehen und in einen üblichen Gaschromatographen (mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor) eingeschaltet. Die Analysen werden bei der Arbeitstemperatur der Säule von 70° C im Trägergas Wasserstoff (Strömungsgeschwindigkeit 20 ml/min) ausgeführt. Von den zu untersuchenden Kondensatproben werden durch Destillation die bis KP 78° C anfallenden Fraktionen abgetrennt und erst diese zur gaschromatographischen Analyse benutzt. Die an der beschriebenen Säule erhaltenen Werte für die Retentionsvolumina von Acetaldehyd, Äthyläther und Äthanol lassen das zuverlässige Auftrennungsvermögen der Säule erkennen. Die im Chromatogramm erscheinenden Banden haben, mit Ausnahme des Äthanol-Peaks, eine symmetrische Gestalt. — Man bringt etwa 10—15 mg dieser Proben in Glascapillaren eingeschmolzen in den Apparat ein und zerbricht die Capillaren dort mit Hilfe eines Elektromagneten. Für die quantitative Auswertung der Chromatogramme werden die Flächen unter den betreffenden chromatographischen Banden als Produkt der Bandenhöhe und der Zonenbreite in halber Peakhöhe ermittelt, diese Flächenzahlen gegen die Einwaagen graphisch dargestellt, die Tangenten der erhaltenen Geraden rechnerisch ermittelt und aus diesen Angaben die Werte der Zahlenfaktoren errechnet. Die Flächenzahlen für die betreffenden Banden, multpliziert mit den ermittelten Zahlenfaktoren, geben dann die Konzentrationen der zu bestimmenden Komponenten direkt in Gewichtsprozenten an. — Das entwickelte Verfahren ist einfach in der Durchführung, dauert etwa 45 min und liefert Resultate, die mit einem durchschnittlichen $\pm$ 1%igen Fehler reproduzierbar sind. Die Überprüfung der Richtigkeit der beschriebenen Methode ergab für die Acetaldehydbestimmung eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Resultate mit den Ergebnissen des Titrationsverfahrens.

[1] Chem. Průmysl **10**, 359—360 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-inst. f. synthet. Kautschuk, Gottwaldov (ČSSR). M. HŘIVNÁČ

Zur Analyse von Copolymeren in Acrylnitril verwenden C. GENTILHOMME, A. PIGUET, J. ROSSET und C. EYRAUD[1] die IR-Spektrophotometrie. Die gut getrockneten, pulverisierten Proben, die auch kein Lösungsmittel wie z. B. Dimethylformamid enthalten dürfen, werden in Nujol aufgeschlämmt. Für Copolymerisate mit 5% Acrylsäure und 95% Acrylnitril liegt die CO-Valenzschwingungsbande bei 1738 cm^{-1}, mit 5% Acrylsäuremethylester bei 1733 cm^{-1} und mit 5% Methacrylsäuremethylester bei 1727 cm^{-1}. Durch diese Verschiebung der CO-Bande ist eine Unterscheidung der genannten Copolymere qualitativ möglich. Außerdem ergeben die IR-Spektren noch Auskunft über Isopropyl- und tertiäre Butylgruppen innerhalb der Makromolekel. Innerhalb der Kohlenstoffkette hat die Isopropylgruppe 2 Banden bei 1170 und 1125 cm^{-1}, bei der tertiären Butylgruppe fehlt die 2. Bande. Die Arbeit enthält die IR-Spektren der dort angeführten Polymerisate von 2,5 bis 15 μ in Nujol und als Film aus Dimethylformamid als Lösungsmittel und eine ausführliche Diskussion über die Verschiebung der CO-Bande bei den Copolymeren. Eine quantitative Auswertung der zunächst nur qualitativen Analyse wird für eine spätere Publikation angezeigt.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 901—906. Battelle Mémorial Inst., Genf (Schweiz). H. SPECKER

Die komplexometrische Bestimmung von Aluminium in Polyaluminiumsiloxan-Harzen beschreibt JA. I. ČULKOV[1]: 0,3—0,4 g der fein vermahlenen Probe werden mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure unter Zusatz von

Ammoniumsulfat zerstört. Dann nimmt man mit Wasser auf, trennt von der abgeschiedenen Kieselsäure ab und füllt auf 250 ml mit Wasser auf. Eine etwa 20 mg Aluminium entsprechende Menge der Auffüllung wird mit einem abgemessenen Überschuß von ÄDTA versetzt, durch Zugabe von 5%igem Ammoniak gegen Phenolphthalein neutralisiert und 5 min zum Sieden erhitzt. In die heiße Lösung gibt man 2 ml 2 n Essigsäure, erhitzt wieder 3 min und kühlt auf 40° C ab. Dann versetzt man mit 10 ml Acetatpufferlösung (p_H 6,0) und 1 ml einer 0,8%igen wäßrigen Lösung von Hämatoxylin und verdünnt auf 100 ml. Unter kräftigem Rühren wird der Überschuß an ÄDTA mit 0,01 n Aluminiumsulfatlösung zurücktitriert. Fe, Ti, Zn und Mn stören; Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- und CH_3COO^- stören nicht.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 429—430 (1960) [Russisch]. Lenin-Inst. f. Elektrotechnik (UdSSR). H. Wunderlich

Eine Erweiterung der Futtermittelanalyse durch Bestimmung der Gerüstsubstanz schlägt K. Nehring[1] vor. Er kommt auf Grund eigener und fremder Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die Beziehung zwischen Verdaulichkeit und Rohfasergehalt nur indirekter Natur ist, da die Verdaulichkeit im wesentlichen durch den Ligningehalt bestimmt wird. Es hält es daher für notwendig, bei der Futtermittelanalyse die Gerüstsubstanz in die *3 Komponenten Cellulose*, *Pentosane* und *Lignin* aufzugliedern. Zur Cellulosebestimmung wird nach Kürschner und Hanak mit einem Essigsäure-Salpetersäure-Gemisch aufgeschlossen. Die Pentosane werden über das bei der Säuredestillation gebildete Furfurol nach Jayme und Sarten in der von Schiemann und Laube modifizierten Form ermittelt. Als Lignin gilt der nach Hydrolyse mit 78%iger Schwefelsäure verbleibende Rückstand.

[1] Landwirtschaftl. Forsch., SH **14**, 92—96 (1960). Inst. Landwirtsch. Versuchs- u. Unters.wesen, Rostock. L. Acker

Die Bestimmung von Oleandomycin in Futtermitteln führt R. C. Kersey[1] nach einer modifizierten Methode von W. A. Randall und J. M. Burton[2] durch. Die Methode wird in folgenden Punkten geändert: *Phosphat-Bicarbonat-Puffer* p_H 8. 16,73 g K_2HPO_4, 0,523 g KH_2PO_4 und 20 g $NaHCO_3$ in 1 l Wasser gelöst. — *Futtermittelextrakt.* 20 g der Probe erhitzt man in 20×150 mm Petri-Schalen 90 min im Autoklaven bei 1,4 Atm. Man gibt soviel Puffer zu, wie bei der Testlösung (siehe unten) verwendet wird, schüttelt 45 min und verwendet die überstehende Lösung. *Probelösung.* Man gibt soviel Pufferlösung zu 20 g Futtermittel, daß ungefähr 0,1 µg Oleandomycin/ml enthalten sind. Man schüttelt 45 min und verwendet die überstehende Lösung. *Zur Aufstellung der Eichkurve* löst man 40 mg Oleandomycin-Chloroform-Addukt in 5 ml Methanol und verdünnt mit Pufferlösung auf eine Konzentration von ca. 125 µg/ml. Diese Vorratslösung ist 3 Tage bei 10° C haltbar. Man verdünnt sie entsprechend.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 211—213 (1960). Biol. Control Labs., Chas. Pfizer Co., New York (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 857 (1957); vgl. diese Z. **162**, 293 (1958). Ursula Baumann

Die polarographische Simultanbestimmung von Blei und Azid an Bleiaziden in wäßriger Lösung läßt sich schnell und sicher ausführen, wenn nach J. I. Bryant und M. D. Kemp[1] in 0,1 n Kaliumnitratlösung und bei Bleiazidgehalten zwischen 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-4}$ m gearbeitet wird. Der Bleibestimmung wegen muß von Sauerstoff befreit und unter Sauerstoffabschluß (mit Wasserstoff) sowie mit Triton-X-100 (0,002%) als Maximumunterdrücker polarographiert werden. Die Stufen mit den Halbstufenpotentialen bei + 0,276 bzw. — 0,381 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode (gemessen wird gegen eine Quecksilbersulfatelektrode in schwefelsaurer Lösung)

wachsen der Konzentration proportional, die Bleistufe mit einem mittleren Fehler von 1,21%, die Azidstufe bei Vornahme einer genau beschriebenen graphischen Auswertung von nur 0,98%. Die Capillarkonstante beträgt bei + 0,276 V 2,441, bei − 0,381 V 2,777 $mg^{2/3} sec^{-1/2}$. Vor Lichteinfluß geschützte Bleiazidlösungen (0,05 n an KNO_3), die als Standard verwendet werden, sind mindestens 1 Monat haltbar.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 758—760 (1960). U.S. Army Eng. Res. a. Developm. Labs., Fort Belvoir, Va. (USA). K. Cruse

Die Bestimmung von Verunreinigungen in Farbstoffzwischenprodukten führen S. Tanaka und M. Ogawa[1] durch Infrarotanalyse unter Verwendung der KBr-Kompensationsmethode aus. Auf diese Weise kann im Ammonium-α-naphthylsulfonat das β-Isomere bei 9,17 μ und in der J-Säure das γ-Isomere bei 12,36 μ ermittelt werden. Die durchschnittlichen Fehler betragen 0,2 bzw. 0,9%.

[1] Jap. Analyst **9**, 568—571 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng., Univ. Tokio und Fac. Engng., Chūō Univ. (Japan). G. Denk

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Zum Nachweis von Spuren chlorierter Pesticide in Pflanzenextrakten* eignet sich nach E. S. Goodwin, R. Goulden, A. Richardson und J. G. Reynolds[1] die Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie. Unter Verwendung eines Argon-Detektors können in nicht vorgereinigten Hexanextrakten von *Kohl, Kartoffeln, Tomaten, Stachelbeeren* und *Tee* noch 0,05 bzw. 0,1 ppm *Aldrin* und *Dieldrin* sicher nebeneinander an zwei negativen Peaks erkannt werden, wenn zur Trennung eine 1,80 m lange Kolonne, die mit 10% Siliconfett E 301 auf Kieselgur (60—100 mesh) gefüllt ist, sowie eine Arbeitstemperatur von 230° C verwendet wird. Der Gasstrom beträgt 6 l/Std. Bei *Karottenextrakten* wird infolge eines größeren Störpegels die Erfassungsgrenze von Aldrin und Dieldrin auf 0,3 bzw. 0,6 ppm heraufgesetzt. — Ähnliche Nachweismöglichkeiten müßten nach Ansicht der Verff. auch für andere Insecticide gegeben sein.

[1] Chem. and Ind. **1960**, 1220—1221. Woodstock Agricultural Research Centre, „Shell" Res. Ltd., Sittingbourne, Kent (England). H. Garschagen

Zur quantitativen papierchromatographischen Bestimmung von chlorierten Insecticiden in Bodenextrakten modifiziert J. P. San Antonio[1] eine früher von ihm beschriebene Methode[2]. — *Arbeitsweise.* Man taucht zunächst das zu verwendende Chromatographierpapier (Whatman Nr. 17) 2 min in eine Lösung, die man erhält durch Auflösen von 3 g $AgNO_3$ in 300—600 ml N,N′-Dimethylformamid (DMF), Zusatz von 50 ml 2-Phenoxyäthanol und Auffüllen mit Diäthyläther auf 1 Liter. (Für Heptachlor, p,p′-DDT und Dieldrin verwendet man einen Gehalt von 40% DMF, für Lindan 25% und für Aldrin 60%.) Das Papier trocknet man 3—5 min an der Luft und bringt dann 3 μl der Probelösung in Aceton auf (mit 5—25 μg Substanz). Das Auftropfen der Probelösung wird in einer besonderen Vorrichtung (spotting press) vorgenommen, um eine Verflüchtigung von DMF während dieser Zeit zu vermeiden. Dann stellt man das Papier in zylindrischer Form in die Chromatographiekammer und entwickelt 5 Std bei 14—17° C mit n-Hexan. Danach läßt man das Papier über Nacht im Dunkeln trocknen, hängt es anschließend 20 min in eine wasserdampfgesättigte Atmosphäre (20° C) und bestrahlt die Rückseite 5 min, die Vorderseite 35 min mit UV-Licht. Die Flecken werden markiert, ausgeschnitten und gewogen. Aus der mit Standardproben aufgestellten Eichkurve entnimmt man die Menge der angewendeten Substanz. Die Genauigkeit beträgt etwa ± 10%.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 721—724 (1960). Corps Res. Div., Agric. Res. Service, U.S. Dept. Agric., Beltsville, Md. (USA). — [2] San Antonio, J. P.: J. Agric. Food Chem. **7**, 322 (1959). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Benzolhexachlorid (I) im Gemisch mit p-DDT (II) empfiehlt T. SHIBAZAKI[1] folgende *Arbeitsweise.* Die gepulverte Probe wird mit Äther extrahiert, der Äther entfernt und der Rückstand, der I und II enthält, mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Hierbei geht I in Trichlorbenzol (III) über. Man bringt die alkalische Lösung auf eine Aluminiumoxidsäule, erhitzt die Säule auf 100° C und leitet sodann Wasserdampf hindurch. Hierbei destilliert III ab. Man schüttelt das Wasserdampfdestillat mit Petroläther aus, setzt zur organischen Phase Natrium und n-Butanol hinzu und destilliert den Petroläther ab. Dann säuert man mit Salpetersäure an und bestimmt das aus III gebildete Chlorid nach VOLHARD.

[1] Jap. Analyst **9**, 544—547 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Hyg. Lab., Tokyo (Japan). G. KAINZ

Über die IR-Spektren von organischen Phosphat-Pesticiden und ihre Verwendung zur Analyse berichten D. F. MCCAULLEY und J. W. COOK[1]. Wie an mehr als 100 Verbindungen gezeigt werden konnte, ist eine im Bereich von 9,6—9,9 μ auftretende starke Bande charakteristisch für die P—O—C(R)-Bindung. Neben diesem allen untersuchten Pesticiden gemeinsamen Peak werden von den Verff. noch andere Banden diskutiert, welche nur bei einzelnen Verbindungen auftreten und auf folgende Gruppierungen zurückzuführen sind: CO, NO_2, PO, SO_2, (X)SPS, PS, (Ar)COP und (R)COP.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 710—717 (1960). Food and Drug Administ., Dep. Health, Educat. Welfare, Washington 25, D.C. (USA). H. GARSCHAGEN

Zur papierchromatographischen Trennung von Ferbam, Maneb, Nabam, Thiram, Zineb und Ziram empfehlen W. P. MCKINLEY und S. A. MAGARVEY[1] als stationäre Phase Formamid auf Glasfaserpapier und verschiedene Fließmittelsysteme. Durch die in der Originalarbeit eingehend beschriebene Technik werden Pesticide mit Thioketon- oder Mercaptangruppen von anderen Pesticiden unterschieden. Es werden Farbreaktionen zur Identifizierung der einzelnen Verbindungen angegeben.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 717—720 (1960). Food and Drug Labs. Dpt. National Health and Welfare, Ottawa (Canada). H. GARSCHAGEN

Vergleichende Bestimmungen des Rotenon-Gehaltes von Derriswurzeln und Pflanzenschutzpräparaten mit spektrophotometrischen Methoden führte R. C. RUND[1] durch. Die gleichen Analysenmuster wurden einmal nach dem Verfahren von R. PAYFER[2], zum anderen nach der offiziellen AOAC-Methode[3] untersucht. Aus mehreren Tabellen im Original geht hervor, daß bei Anwendung beider Verfahren unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden und daß außerdem Variationen der Arbeitsbedingungen, wie Dauer der Extraktion, Anwendung verschiedener Filter, Änderungen der Raumtemperatur und andere Einfluß auf die Resultate haben.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 376—381 (1960). Swift & Co., Hammond, Ind. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 630 (1954). — [3] Official Methods of Analysis, 8th Edit., Assoc. off. agric. Chemists, Washington, D.C. (USA) 1955, 5. 109. K. SÖLLNER

Zur Bestimmung von Captan (N-Trichlormethylthio-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid) in Pflanzenextrakten modifizierten E. SOMERS und D. V. RICHMOND[1] die von H. P. BURCHFIELD und J. SCHECHTMAN[2] beschriebene Farbreaktion mit Pyridin und Tetraäthylammoniumhydroxyd. — *Arbeitsweise.* Ein geeigneter aliquoter Teil der benzolischen Captanlösung wird auf dem Wasserbad in einem trockenen Luftstrom fast zur Trockne eingedampft. Die restliche Lösung läßt man

bei Zimmertemperatur abdunsten und verrührt den Rückstand mit 10 ml Pyridin-Tetraäthylammoniumhydroxyd-Reagens (siehe unten) bis zur Auflösung. Nach 3 min wird in einer 2 cm-Küvette bei 430 nm photometriert. Das Beersche Gesetz ist bis zu 75 μg Captan erfüllt. — *Pyridin-Tetraäthylammoniumhydroxyd-Reagens.* 25%ige handelsübliche Tetraäthylenammoniumhydroxydlösung wird auf 0,073 m verdünnt (durch alkalimetrische Titration überprüfen), mit Holzkohle versetzt und nach 15 min filtriert. Diese Behandlung wird so lange wiederholt, bis bei 430 nm keine Absorption mehr zu messen ist. Zur Bereitung des Reagenses werden vor Gebrauch 3 Volumenteile dieser Tetraäthylenammoniumhydroxydlösung mit 7 Volumenteilen Pyridin (über KOH destilliert) vermischt.

[1] Analyst **85**, 440—442 (1960). Res. Station, Long Ashton, Bristol (England). — [2] Contr. Boyce Thompson Inst. **19**, 411 (1958). H. Garschagen

4. Analyse von biologischem Material

Feuchtigkeit und Fett in biologischem Material bestimmen H. E. Wistreich, J. E. Thompson und E. Karmas[1] durch gleichzeitige Extraktion. Die einfache Apparatur besteht aus einem Rückflußkühler, einem Bidwell-Sterling-Rezipient und einem Spezialdestillierkolben mit 2 Kammern *A* und *B* (Volumen 780 ml, Verhältnis 1:4, Skizze im Original). Es werden 300 ml Toluol (oder Tetrachloräthylen bzw. jedes andere fettlösende, azeotropbildende und mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel) eingefüllt, 10 g Probematerial (*Speck, Fleisch, Wurst* u. a.) in einer gewogenen und mit Glaswolle verschlossenen 9 cm-Soxhlet-Extraktionshülse in die Kammer *A* gebracht und 2 Std destilliert (Heizplatte). Das Azeotrop trennt sich im Kühler, wobei das Wasser im Rezipienten aufgefangen wird. Das zurückfließende Lösungsmittel gelangt in Kammer *A* und läuft unter gleichzeitiger Fettextraktion in Kammer *B* über. Nach dem Abkühlen wird die Hülse getrocknet und gewogen und das Wasservolumen nach 1 Std gemessen. 100% — (% H_2O + % Rückstand) = % Fett. Die Ergebnisse sind gut (Tabelle). Der Zeitbedarf ist 3 Std gegenüber 24 Std nach anderen Methoden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1054—1055 (1960). Reliable Packing Co., Res. Lab., Chicago, Ill. (USA). E. Bankmann

Die direkte komplexometrische Calciumbestimmung in Urin ist nach den Untersuchungen von J. J. M. H. Rutten und A. Groen[1] möglich, wenn die Störung durch Phosphat und Sulfat durch Zugabe von Alkalicitrat nach B. N. Bachra, A. Dauer und A. E. Sobel[2] ausgeschaltet wird. Die Titration (Ultramikrobürette) erfolgt mit 0,008 m ÄDTA-Lösung bei etwa p_H 12 mit Murexid an Stelle von Cal-Red[2] als Indicator und photometrischer Endpunktsanzeige (585 nm). Dazu werden 0,200 ml angesäuerter Urin mit einem Gemisch aus 5 ml 0,5 m Natronlauge und 1 ml 0,05 m Trinatriumcitratlösung und 2 Tr. wäßriger Indicatorlösung (10 mg Murexid/10 ml) versetzt. Die Titration muß sofort und schnell erfolgen, was mitunter eine vorausgehende Orientierungsbestimmung erfordert. Die Methode wird mit Standardcalciumlösungen überprüft, Blindwertkorrektur wird vorgenommen. Die Ergebnisse sind befriedigend.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 449—452 (1960) [Holländisch]. Zentrallab., Alg. Prov.-, Stads- u. Acad. Krankenhaus, Groningen (Holland). — [2] Clin. Chemistry **4**, 107 (1958). E. Bankmann

Nitrat in biologischem Material kann nach Versuchen von E. Davídková und J. Davídek[1] polarographisch indirekt über 6-Nitro-2,4-xylen-1-ol bestimmt werden. — *Vorschrift.* 5 ml Nitratlösung und 20 ml 85%ige Schwefelsäure werden

bei Raumtemperatur mit 1 ml 2%iger Xylenollösung in Aceton versetzt und 20 min der Nitrierung überlassen. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser wird ein Gesamtvolumen von fast 50 ml in 5 ml Natronlauge überdestilliert. Nach Zugabe von 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung und Auffüllen auf 50 ml wird polarographiert ($m = 3{,}1$ mg/sec, $t = 2{,}9$ sec bei 65 cm Hg-Säule). Zur Entfernung von Nitrit wird vor der Nitrierung für je 20 ml Probelösung 1 ml Methanol und 1 ml 5 n Schwefelsäure zugesetzt und das entstehende Methylnitrit durch Stickstoff vertrieben (10 min). Halogenide müssen ebenfalls zuvor entfernt sein (Fällen mit gesätt. Silbersulfatlösung in 85%iger Schwefelsäure). Bei Analyse von *Selchwaren, Konservierungssalzen* und *Salzlaken* wird zweckmäßig auch Eiweiß mit Phosphorwolframsäure ausgefällt und abfiltriert. Nitroxylenol wird in etwa 0,4 n Natronlauge in einer gut entwickelten Stufe bei $E_{1/2} = 0{,}82$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode (verwendet wird eine Quecksilbersulfatelektrode) in sechselektroniger Reaktion reduziert. Die Stufenhöhe ist der Konzentration in breitem Bereich linear proportional. Ein Gehalt von $6 \cdot 10^{-6}$ m wird noch erfaßt. Die Ergebnisse decken sich mit denen der Colorimetrie des Nitroxylenols, doch sind die Analysen geringer Gehalte durch die Polarographie zuverlässiger.

[1] Z. Lebensmitt.-Unters. u. -Forsch. **111**, 477—483 (1960). Zentralforschungs-Inst. d. Lebensmittelindustrie, Prag (ČSR). K. Cruse

Zur Bestimmung kleiner ^{131}J-Gehalte in Regenwasser und Urin hat Z. Jaworowski[1] das Verfahren von A. G. Schrodt[2] weiterentwickelt. Während Schrodt durch Anionenaustausch von ^{131}J an auf Asbest niedergeschlagenem AgCl eine Nachweisempfindlichkeit von 50 $\mu\mu$c ^{131}J bei einer chemischen J-Ausbeute von $92 \pm 5\%$ erhält, wird nach dem hier angegebenen Verfahren durch Isotopenaustausch von ^{131}J mit auf Asbest feinverteiltem AgJ eine Nachweisgrenze von 5 $\mu\mu$c ^{131}J bei einer Ausbeute von $97{,}5 \pm 1{,}5\%$ erreicht. — *Arbeitsweise.* 5 ml konz. Schwefelsäure, 1,86 g $NaJ \cdot 2H_2O$ gelöst in 25 ml 1 n Schwefelsäure und 30 g Gooch-Asbest werden nacheinander in 1500 ml dest. Wasser gegeben und dann unter lebhaftem Rühren 3,75 g $AgNO_3$, gelöst in 5 ml Wasser, zugefügt. 100 ml dieser Suspension werden über ein Filterscheibchen von 90 mm ⌀, das auf eine G 2-Glasfritte aufgelegt ist, trockengesaugt und zweimal mit je 25 ml verd. Schwefelsäure nachgewaschen. Zur Untersuchung von *Urin* wird eine Probemenge von 1 Liter mit 3 ml konz. Salzsäure angesäuert und mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 100 ml/min über das Asbestpolster gesaugt, dieses mit zweimal 25 ml 0,1 n Schwefelsäure gewaschen, im Vakuum getrocknet und zur Messung um ein zylindrisches Geiger-Müller-Zählrohr eingestampft. Zur Untersuchung von *Regenwasser* säuert man die 1 Liter-Probe mit 3 ml konz. Schwefelsäure an, setzt 14 g festes NaCl zu (zur Verbesserung der Bestimmungsempfindlichkeit) und verfährt weiter wie oben angegeben.

[1] Nukleonika (Warszawa) **5**, 81—86 (1960). Inst. Kernforschung, Warschau (Polen). — [2] Medical Project Report WASH-736 (1957). K. H. Neeb

Über die Trennung von Harnkolloiden an Diäthylaminoäthylcellulose berichten A. J. Anderson, M. H. Lepper und R. J. Winzler[1]. Die durch Ultrafiltration gewonnenen Kolloide normaler und pathologischer Menschenharne fraktionieren Verff. an der in Frage stehenden Cellulose mit einem Puffergemisch aus 2-Amino-2-hydroxymethylpropan-1,3-diol und Citrat mit absteigendem p_H-Gradienten (9—1,5) und ansteigender Salzkonzentration. In 13 Fraktionen erhalten sie unter anderem oberhalb p_H 6 sieben Komponenten, die solchen im Serum einschließlich Albumin und Orosomucoid entsprechen. Unterhalb p_H 6 enthalten die Fraktionen Hexuronsäure und vielleicht Glykoproteide. Die Fraktionen, die die meiste

Sialinsäure enthalten, sind wirkungsvolle Hemmstoffe der viralen Hämagglutination. Plasminogenaktivatoren erscheinen oberhalb p_H 7; die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der wirksamsten unter ihnen entspricht den γ- und β-Globulinen.

[1] Biochemic. J. **76**, 10 P (1069). Dep. biol. Chem., Preventive Med., Univ. Illinois, College Med., Chicago, Ill. (USA). E. Müller, Würzburg

Eine verbesserte colorimetrische Methode zur Bestimmung von Meprobamat in biologischen Flüssigkeiten beschreiben A. J. Hoffman und B. J. Ludwig[1]. Sie beruht darauf, daß Meprobamat in Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Antimontrichlorid eine rotviolette Färbung ergibt, deren Extinktion bei 550 nm gemessen wird. Die Methode ist auf Konzentrationsbereiche zwischen 5 und 100 μg anwendbar. Die Untersuchungen im menschlichen Blut und Urin nach oraler Verabreichung von Meprobamat zeigen, daß die Konzentration im Blut nach 2 Std ein Maximum erreicht, daß 10% der Substanz unverändert ausgeschieden werden und daß die Ausscheidung in den ersten 24 Std nach Verabreichung erfolgt. — *Ausführung.* 1 ml *Plasma* oder *Serum* wird in einem 40 ml-Zentrifugenglas mit 2 Tr. 28%igem Ammoniak, 2 Tr. gesätt. KCl-Lösung und 25 ml eines Gemisches von gleichen Teilen Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform versetzt. Man schüttelt 5 min und zentrifugiert 10 min. Man pipettiert die organische Schicht vorsichtig ab und füllt sie durch eine dünne Glaswolleschicht in ein anderes Zentrifugenglas. Man wäscht die Glaswolle mit 5 ml des Lösungsmittelgemisches (siehe oben) nach und dampft die vereinigten Flüssigkeiten bei 80° C zur Trockne ein. Man setzt einige Milliliter Aceton zu und dampft erneut zur Trockne ein. Zu dem Rückstand gibt man 0,2 ml einer Mischung von 3 Teilen Aceton und 1 Teil Eisessig und 0,2 ml einer 1%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Benzol, dann 1 ml Antimontrichloridreagens (siehe unten). Man schüttelt um und stellt die verschlossenen Proben genau 10 min in ein Wasserbad von 50° C. Man kühlt unter fließendem Wasser ab und verdünnt mit 1 ml Benzol. Die Extinktion wird bei 550 nm gemessen und die Werte einer Eichkurve entnommen, die mit wäßrigen Meprobamatlösungen aufgestellt wird. Neben der Testlösung bearbeitet man eine Reagentienblindprobe, die statt Serum Wasser enthält. *Zur Untersuchung im Urin* verdünnt man diesen 1:5 oder 1:10 mit Wasser, extrahiert mit Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform (siehe oben), dampft ein und erwärmt den Rückstand 15 min mit 1 ml 0,2 n Salzsäure auf 50° C. Man macht mit Ammoniak alkalisch, setzt KCl-Lösung zu und arbeitet weiter wie oben beschrieben. — *Antimontrichloridreagens.* Man stellt eine gesätt. Antimontrichloridlösung in Chloroform her und mischt 4 Teile davon mit 1 Teil Essigsäureanhydrid. Das Reagens ist im Eisschrank 2 Tage haltbar.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit., **48**, 740—742 (1959). White Labs., Kenilworth, N.J. (USA). Ursula Baumann

Eine schnelle Methode zur Trennung von Plasmalen beschreiben R. W. Keenan und B. H. Marks[1]. Die in den *Lipidextrakten von menschlichem Blut, Ratten-Gehirn, -Leber, -Herz und -Nebennieren* enthaltenen höheren Aldehyde werden mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt und die Phenylhydrazone papierchromatographisch getrennt. — *Ausführung.* Die *Lipidextrakte* werden nach der Methode von Folch[2] gewonnen. Ein aliquoter Teil, der 100 μg Aldehyde enthalten soll, wird unter Stickstoff bei 50° C zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 2 ml Äthanol (über 2,4-Dinitrophenylhydrazin destilliert) aufgenommen. Man setzt 2 ml 2 n Salzsäure und 1 ml einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure zu und läßt 30—120 min stehen. Danach gibt man 4 ml Petroläther

(KP 30—60° C) in die Lösung, schüttelt um, saugt die untere Phase vorsichtig mit einer Mikropipette ab und verwirft sie. Die Petrolätherphase schüttelt man mit 1 ml Methanol, saugt die untere Phase wieder ab und verwendet einen aliquoten Teil der Petrolätherphase zur *Chromatographie*. Man trägt die Lösung auf 10 · 26,5 cm großen Streifen Whatman-Papier Nr. 3 auf, die durch Eintauchen in eine 2%ige Lösung von Petrolatum (Snow White Brand) in Petroläther (KP 65—110° C) imprägniert und an der Luft getrocknet wurden. Neben den Proben läßt man ein Gemisch von Testsubstanzen (2,4-Dinitrophenylhydrazone von Palmit-, Stear- und Myrist-aldehyd[3], Ole- und Linol-aldehyd[4] mitlaufen. Man chromatographiert 4 Std absteigend mit Methanol-Wasser (96:4). Die Chromatogramme werden unter langwelligem UV-Licht ausgewertet, die Flecke markiert und zur *quantitativen Bestimmung* ausgeschnitten. Man eluiert die Ausschnitte auf einer groben Glasfritte mit 2,0 ml Tetrachlorkohlenstoff und mißt die Extinktion des Eluates bei 345 nm in einem Spektrophotometer. Ist radioaktives Material verwendet worden, so bestimmt man die Aktivität in einem aliquoten Teil des Eluates. Zum qualitativen Nachweis müssen mindestens 2—3 μg, zum quantitativen 12—14 μg der betreffenden Substanz vorhanden sein.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **39**, 533—535 (1960). Dept. Agric. Biochem. and Physiol. Chem., Ohio State Univ., Columbus, Ohio (USA). — [2] Folch, J., M. Lees u. G. H. S. Stanley: J. biol. Chemistry **226**, 497 (1957); vgl. diese Z. **168**, 315 (1959). — [3] Iddles, H. A., A. W. Low, B. D. Rosen u. R. T. Hart: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **11**, 102 (1939); vgl. diese Z. **124**, 446 (1942). — [4] Mangold, H. K.: J. org. Chem. **24**, 405 (1959). Ursula Baumann

Über die papierchromatographische Analyse menschlicher Plasmaphosphatide berichten G. V. Marinetti, M. Albrecht, T. Ford und E. Stotz[1]. Im aufsteigenden Verfahren untersuchen Verff. Phosphatidextrakte unter Verwendung von Papier, das mit Kieselsäure imprägniert ist, und Diisobutylketon-Essigsäure-Wasser (40:25:5) als Laufmittelsystem nach G. V. Marinetti, J. Erbland und J. Kochen[2]. Die Identifizierung erfolgt im Vergleich mit authentischen Testsubstanzen, die mitlaufen, und die Bestimmung nach Elution über die Phosphorauswertung nach nasser Veraschung mit der leicht modifizierten Methode von P. S. Chen, T. Y. Toribara und H. Warner[3]. Verff. finden bei Gesunden (ausgedrückt in Prozent des Gesamtlipoidphosphors) 62,2—71,9 Lecithin; 20,2—26,4 Sphingomyelin; 2,9 bis 11,1 Lysolecithin + einer Substanz mit den Eigenschaften von Inositphosphatid und Spuren bis 7,2 Phosphatidyläthanolamin, sowie geringe Mengen nicht identifizierter Phosphatide. Bei 4 Patienten mit frischem Herzinfarkt sind die Werte für Lysolecithin erhöht: 9,1—13,3.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **36**, 4—13 (1959). Univ. Rochester School Med. Dent, Rochester, N.Y. (USA). — [2] Federation Proc. **16**, 837 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **28**, 1756 (1956); vgl. diese Z. **157**, 142 (1957).

E. Müller, Würzburg

Eine fluorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von menschlichem Serumalbumin gibt J. J. Betheil[1] an. Sie beruht auf der Tatsache, daß nur Albumin in alkalischer Lösung mit Vasoflavin, einem sulfonierten und methylierten Benzothiazolderivat, eine starke Fluorescenz hervorruft. Die Methode ist für Reihen- und Routineuntersuchungen geeignet, ihre Werte stimmen mit denen bekannter Verfahren überein. — *Ausführung.* Mit normalem menschlichem Sammelserum (käufliches reines Albumin ist nicht geeignet), dessen Albumingehalt nach einer der bekannten Standardmethoden (z.B. Tiselius) bestimmt wird, stellt man eine Eichkurve auf: 0,1 ml dieses Serums füllt man mit einer Pufferlösung von p_H 9,0 (siehe unten) auf 200 ml auf. Von dieser Verdünnung gibt man steigende Mengen

(0—5 μg Albumin/ml Endkonzentration) in 25 ml-Meßkolben, die 10 ml Vasoflavin-Gebrauchslösung (siehe unten) enthalten und füllt mit der Pufferlösung zur Marke auf. Unter Verwendung von Corning Nr. 5874 als Primärfilter und einer Kombination von Corning Nr. 3389 + Nr. 4308 als Sekundärfilter stellt man das Instrument mit der Vasoflavin-Gebrauchslösung auf 100 ein. Mit dem Blindansatz ohne Albumin soll man einen Wert von 40 oder weniger erhalten. Die Fluorimeterwerte trägt man gegen die Albuminkonzentration auf und erhält eine Gerade. Obwohl die Kurve reproduzierbar ist, fertigt man sie besser jeden Tag an. Die Kurve ist unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungsfaktoren für die Semimikro- wie Mikromethode brauchbar. — *Semimikromethode.* In einen 200 ml-Meßkolben pipettiert man 0,1 ml Serum und füllt mit Wasser zur Marke auf. 3 ml der Verdünnung gibt man in einen 25 ml-Meßkolben, der 10 ml Vasoflavin-Gebrauchslösung (siehe unten) enthält, und füllt mit Pufferlösung (siehe unten) auf. Nach Einstellen des Instrumentes wie oben (Standardkurve) mißt man die Fluorescenz. — *Mikromethode.* In einen 100 ml-Meßkolben, der verd. Vasoflavin-Gebrauchslösung (2,5fach mit Pufferlösung verd. Gebrauchslösung, 0,16 μg Vasoflavin/ml) enthält, pipettiert man 5 μl Serum, füllt mit der gleichen Lösung auf und verfährt wie bei der Semimikromethode. — *Äthylendiamin-Citratpufferlösung, p_H 9,0.* In einem 1 l-Meßkolben löst man 21 g Citronensäuremonohydrat in 500 ml Wasser, fügt unter heftigem Mischen 10 ml 98%iges Äthylendiamin hinzu, verdünnt auf etwa 900 ml, stellt mit Natronlauge auf p_H 9,0 ein und füllt zur Marke auf. — *Vasoflavin-Stammlösung.* 40 μg/ml Wasser. — *Vasoflavin-Gebrauchslösung* (etwa 0,4 μg/ml). Man verdünnt die Stammlösung mit der Pufferlösung auf das 100fache. Die Fluorescenz dieser Lösung vergleicht man folgendermaßen mit einer Chininsulfatstandardlösung (0,845 μg Chininsulfat/ml 0,1 n Schwefelsäure): Das Fluorimeter wird mit dieser Lösung auf 80 und mit Wasser auf 0 eingestellt, dann soll die Ablesung mit Vasoflavin-Gebrauchslösung 78 betragen. Ist das nicht der Fall, muß die Vasoflavinkonzentration entsprechend geändert werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 560—563 (1960). Dpt. Biochemistry, Albert Einstein Coll. Med., Yeshina Univ., New York 61, N.Y. (USA). E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von Lipoproteinen durch Elektrophorese haben F. Segovia-Garcia und A. Garrido-Blanco[1] nach eingehender Diskussion der bisher bekannten Methoden und unter Hervorheben eines unterschiedlichen Polymerisationszustandes als Ursache für eine unterschiedliche Aufteilung der Anteile an Lipoprotein in den verschiedenen Zonen eine besonders sorgfältig ausgearbeitete Versuchstechnik angegeben: Empfohlen wird bei Arbeiten mit dem Elektrophoresegerät F-3 die Aufnahme eines 7 cm langen Pherogramms bei 85 V über 8 Std. Der Streifen mit 0,05 ml Säuren wird dann an der Luft getrocknet und 8 Std gefärbt (mit Sudan III heiß gesätt. 60%iger Äthylalkohol, 24 Std nach Sättigung kalt filtriert), $^1/_2$ Std im fließenden Wasser gewaschen und wieder an der Luft, aber nicht vollständig getrocknet, da die Lipoidzonen andernfalls nicht mehr vollständig mit Äther eluierbar sind. Nach Ausschneiden der Zonen wird 10 min mit Äther eluiert. Das Papier muß dabei völlig farblos werden. An Blindproben wird die Untergrundfärbung auf die gleiche Weise eluiert und mit Grünfilter colorimetriert. Die Eichkurve wird auf „Triolein-Einheiten" aufgebaut, d. h. auf in gleicher Weise mit Olivenöl als Testsubstanz gewonnen Pherogrammen und optischen Dichten. Die Einheit stellt dabei diejenige Lipoproteinmenge dar, welche die gleiche Färbung liefert wie 0,092 mg Olivenöl.

[1] Laboratorio (Granada) **29**, 201—210 (1960). Sevilla (Spanien). K. Cruse